

Hochschule Osnabrück

University of Applied Sciences

Fakultät Agrarwissenschaften und Landschaftsarchitektur
Wirtschaftsingenieurwesen Lebensmittelproduktion

Bachelorarbeit

Thema:

**Untersuchungen zur Wassergehaltsbestimmung an pulverförmigen
Lebensmitteln mittels Mikrowellenresonanz**

Erstprüfer: Prof Dr. Ludger Figura
Zweitprüferin: Dr. Anette Kuhlmann

Bearbeiter: Deniz Keser
Matrikelnummer: 456573

Ausgabedatum: 14.10.2014
Abgabedatum: 15.01.2015

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis.....	VII
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	2
2.1 Wasser	2
2.1.1 Wassergehalt	2
2.1.2 Wichtigkeit des Wassers in pulverförmigen Lebensmitteln.....	3
2.1.3 Molekularer Aufbau und Dipolarität des Wassermoleküls	4
2.1.4 Bindungsformen des Wassers in Lebensmitteln.....	5
2.1.5 Sorptionsgleichgewicht.....	8
2.2 Messverfahren der Wassergehaltbestimmung	9
2.2.1 Übersicht von Messverfahren zur Wassergehaltbestimmung.....	10
2.2.2 Darstellung verschiedener Messverfahren	11
2.3 Wassergehaltbestimmung mittels Mikrowellenresonanz	15
2.3.2 Wechselwirkung von Mikrowellen mit Wassermolekülen.....	15
2.3.5 Messprinzip	18
2.4 Validierungsparameter zur Auswertung der Genauigkeit.....	25
2.4.1 Darstellung von Präzision und Richtigkeit	25
2.4.2 Statistische Tests und Verfahrensgrößen.....	28
3. Material und Methoden.....	33
3.1 Material.....	33
3.1.2 Substanzen	33
3.1.3 Laborhilfsmittel	34
3.2 Methoden	35
3.2.1 Versuchsaufbau und Probenvorbereitung	35
3.2.2 Herstellung des Referenzmaterials	37
3.2.3 Bestimmung der Referenzfeuchte mit dem Trockenschrankverfahren.....	39
3.2.4 Untersuchungen zum Wassergehalt mittels Thermogravimetrie-Analyse und Wärmestrom-Kalorimetrie.....	41
3.2.5 Erstellen einer produktspezifischen Kalibrierung.....	42
3.2.6 Untersuchung von Einflussgrößen	42
3.2.7 Genauigkeit des Mikrowellenresonanzverfahrens	44
4. Ergebnisse	45
4.1 Vorversuche.....	45

4.1.1 Vergleich der Methoden zur Herstellung des Referenzmaterials.....	45
4.1.2 Einstellungen für die Thermogravimetrie Analyse	46
4.2 Einflussgrößen	49
4.2.1 Probentemperatur	49
4.2.2 Rütteldichte	55
4.2.3 Probenhöhe.....	61
4.2.4 Referenzverfahren.....	64
4.3 Genauigkeit des Mikrowellenresonanzverfahrens	67
4.3.1 Kalibrierung	67
4.3.2 Präzision (precision)	69
4.3.2 Richtigkeit (trueness).....	76
5. Diskussion	83
5.1 Vorversuche.....	83
5.1.1 Auswahl des Verfahrens zur Herstellung der Referenzmaterials	83
5.1.2 Festlegung eines Trocknungsprogramms für die Thermogravimetrie Analyse.....	84
5.2 Einflussgrößen	86
5.2.1 Probentemperatur	87
5.2.3 Dichte	93
5.2.4 Füllhöhe.....	96
5.2.5 Referenzverfahren.....	98
5.3 Genauigkeit des Mikrowellenresonanzverfahrens	102
5.3.1 Kalibrierung	102
5.3.2 Präzision (precision)	103
5.3.3 Richtigkeit (trueness).....	110
6. Zusammenfassung.....	119
7. Ausblick.....	124
Abstract	126
Literaturverzeichnis.....	128
Anhang	132

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Geometrische Struktur des Wassermoleküls (LEWICKI 2004)	5
Abbildung 2: Sorptionsprozesse an der Phasengrenzfläche (FIGURA 2004).....	6
Abbildung 3: Bindungsarten des Wassers im Feststoff (KUPFER 1997).....	8
Abbildung 4: Sorptionsisotherme (Adsorption) für Magermilchpulver bei 20°C bezogen auf die Trockensubstanz (IGLESIAS 2012)	9
Abbildung 5: Klassifizierung der Feuchtemessverfahren (KUPFER 1997)	11
Abbildung 6: Schematische und fotografische Darstellung des Messsystems der Thermowaage (TA Instruments 2010)	13
Abbildung 7: Wechselwirkung von Mikrowellen mit H ₂ O in Lebensmitteln (SAHIN UND SUMNU 2006)	16
Abbildung 8: Permittivitätszahl ε * einiger Lebensmittel bei 25 °C (SAHIN und SUMNU 2006)	17
Abbildung 9: Fotografische Darstellung des Tews Elektronik MW-1150 SLE-10B, der Messkammer und des Probenrohrs.....	18
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Bestandteile des Mikrowellenresonanz-Messsystems (TEWS Elektronik 2014).....	19
Abbildung 11: Grafische Darstellung einer Resonanz Kurve (MELLMANN ET AL. 2008)	20
Abbildung 12: Grafische Darstellung einer Resonanzkurve im leeren und gefüllten Resonator (MELLMANN ET AL. 2008)	21
Abbildung 13: Gemessener A-Wert und B-Wert für drei verschiedene Feuchten...	22
Abbildung 14: Messeinrichtung zur Untersuchungen für das Mikrowellenresonanzverfahren.....	25
Abbildung 15: Messwerte bei Auftreten von zufälligen und systematischen Abweichungen (HÄSSELBARTH 2004)	27
Abbildung 16: Zielscheibenmodell zur Darstellung der Präzision und Richtigkeit (HÄSSELBARTH 2004)	27
Abbildung 17: Schematische Darstellung des Versuchaufbaus und Ablauf der Untersuchungen	37
Abbildung 18: Methoden zur Befeuchtung von (Lebensmittel) Substanzen.....	38
Abbildung 19: Fließdiagramm für die Bestimmung der Referenzfeuchte mittels Trockenschrank	40

Abbildung 20: Ablauf zur Erstellung einer Kalibrierung für die Mikrowellenresonanz	42
Abbildung 21: Massenverlust und Wärmestrom Aufzeichnung der Weizenstärke mittels TGA-DSC	47
Abbildung 22: Massenverlust und Wärmestrom Aufzeichnung des Magermilchpulvers mittels TGA-DSC	48
Abbildung 23: Massenverlust und Wärmestrom Aufzeichnung des Hühnereiweißpulvers mittels TGA-DSC.....	49
Abbildung 24: Veränderung der $F(\psi)$ -Werte der Weizenstärke mit zunehmender Temperatur	50
Abbildung 25: Veränderung der $F(\psi)$ -Werte des Magermilchpulvers mit zunehmender Temperatur	51
Abbildung 26: Veränderung der $F(\psi)$ -Werte des Hühnereiweißpulvers mit zunehmender Temperatur	51
Abbildung 27: Veränderung des $F(\psi)$ -Wertes vom Vergleichswert bei 10°C Temperaturdifferenz	52
Abbildung 28: Veränderung des $F(\psi)$ -Wertes vom Vergleichswert bei 25°C Temperaturdifferenz	53
Abbildung 29: Absolute Veränderung der Feuchte vom Vergleichswert bei einer Temperaturdifferenz von 10 °C.....	54
Abbildung 30: Absolute Veränderung der Feuchte vom Vergleichswert bei einer Temperaturdifferenz von 25 °C.....	55
Abbildung 31: Ergebnisse vor (oben) und nach (unten) der Festlegung des Offsets im Verdichtungstest für die Weizenstärke.....	56
Abbildung 32: Ergebnisse vor (oben) und nach (unten) der Festlegung des Offsets im Verdichtungstest für Magermilchpulver.....	57
Abbildung 33: Ergebnisse vor (oben) und nach (unten) der Festlegung des Offsets im Verdichtungstest des Hühnereiweißpulvers.....	58
Abbildung 34: Absolute Veränderung vom Vergleichswert bei zunehmender Verdichtung der Weizenstärke im Messgefäß	59
Abbildung 35: Absolute Veränderung vom Vergleichswert bei zunehmender Verdichtung des Magermilchpulvers im Messgefäß	60
Abbildung 36: Absolute Veränderung vom Vergleichswert bei zunehmender Verdichtung des Hühnereiweißpulvers im Messgefäß.....	61
Abbildung 37: Absolute Veränderung vom Vergleichswert mit abnehmender Füllhöhe der Weizenstärke	62

Abbildung 38: Absolute Veränderung vom Vergleichswert mit abnehmender Füllhöhe des Magermilchpulvers	63
Abbildung 39: Absolute Veränderung zum Vergleichswert bei zunehmender Verdichtung des Hühnereiweißpulvers im Messgefäß.....	64
Abbildung 40: Massenverlust-Vergleich zwischen Trockenschrank und Thermowaage für Weizenstärke	66
Abbildung 41: Massenverlust-Vergleich zwischen Trockenschrank und Thermowaage für Magermilchpulver	66
Abbildung 42: Massenverlust-Vergleich zwischen Trockenschrank und Thermowaage für Hühnereiweißpulver	67
Abbildung 43: Mittels TMV-Lite ermittelte Kalibriergerade für Weizenstärke mit linearen Verlauf (Screenshot)	68
Abbildung 44: Mittels Excel ermittelte Kalibrierfunktion für Weizenstärke (Näherungsweise)	69
Abbildung 45: Trendverlauf in der Messreihe der Probe W1	73
Abbildung 46: Trendverlauf in der Messreihe der Probe W5	73
Abbildung 47: Trendverlauf in der Messreihe der Probe W8	74
Abbildung 48: Absolute festgestellte systematische Messabweichung von der Referenzfeuchte	80
Abbildung 49: Grafischer Vergleich des Mikrowellenresonanzverfahrens mit dem Trockenschrankverfahren	81
Abbildung 50: Vergleich zwischen dem Mikrowellenresonanzverfahren und dem Trockenschrankverfahren anhand von Soll/Ist-Geraden	82
Abbildung 51: Mit Magermilchpulver beschichtete Glasbretter zur Befeuchtung im Klimaschrank	84
Abbildung 52: Veränderung der Wasser-Permittivität in Abhängigkeit der Distanz zur Feststoffoberfläche	90
Abbildung 53: Veränderung der Permittivität bei Temperaturerhöhung in Abhängigkeit des Wassergehalts in Maisstärke (JONES und OR 2005)	91
Abbildung 54: Kalibrierung für ein Produkt über einen Temperaturbereich von 10 °C bis 100 °C (HAUSCHILD 2005)	93
Abbildung 55: Grafische Darstellung der steigenden Bindungsenergie mit abnehmendem Wassergehalt in Magermilchpulver (RÜCKOLD ET AL. 2000)	99
Abbildung 56: Tendenzielle Abnahme der Variationskoeffizienten der Methodenpräzision mit steigender Feuchte.....	107

Abbildung 57: Vergleich eines präzisen und unpräzisen Messverfahrens	110
Abbildung 58: Ausschnitt der Kalibriergerade für Weizenstärke aus der Software TMV-Lite	111
Abbildung 59: Prüfung auf Richtigkeit durch Methodenvergleich (KROMIDAS 2011)	112
Abbildung 60: Linearisierte Kurven im A/B-Diagramm vor (oben) und nach (unten) der Offset-Festlegung.....	114
Abbildung 61: Auswirkung einer präzisen und nicht-präzisen Methode auf den t - Test (KROMIDAS 2011)	117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Liste der verwendeten Geräte	33
Tabelle 2: In der Untersuchung verwendete Substanzen	34
Tabelle 3: Materialliste der genutzten (Labor-)Hilfsmittel	34
Tabelle 4: Liste über die genutzte Software in den Untersuchungen	35
Tabelle 5: Trocknungsbedingungen für die Feuchte-Bestimmung mittels Trockenschrank für Weizenstärke, Magermilchpulver und Hühnereiweißpulver	40
Tabelle 6: Ergebnisse zur Auswahl der Methoden zur Herstellung von Referenzmaterialien	46
Tabelle 7: Massenverlust-Differenzen zwischen dem Trockenschrankverfahren und der Thermowaage	65
Tabelle 8: Ergebnisse der Referenzfeuchte-Bestimmung mittels Trockenschrankverfahren und der zugehörigen $F(\psi)$ -Wert mittels Mikrowellenresonanz	68
Tabelle 9: Ergebnisse der Messpräzision	70
Tabelle 10: Ergebnisse zur Prüfung auf Normalverteilung der Messwerte zur Messpräzision	71
Tabelle 11: Ergebnisse des Ausreißer-Test für die Messwerte der Messpräzision..	71
Tabelle 12: Ergebnisse des Neumann-Tests zur Prüfung auf Trends	72
Tabelle 13: Ergebnisse der Methodenpräzision	75
Tabelle 14: Ergebnisse zur Prüfung auf Normalverteilung der Messwerte zur Methodenpräzision	75
Tabelle 15: Ergebnisse des Ausreißer-Test für die Messwerte der Methodenpräzision	76
Tabelle 16: Ergebnisse des Neumann-Tests zur Prüfung auf Trends	76
Tabelle 17: Ergebnisse zur Prüfung auf Normalverteilung der Messwerte des Trockenschrankverfahrens	77
Tabelle 18: Ergebnisse zur Prüfung auf Normalverteilung der Messwerte des Mikrowellenresonanzverfahrens	78
Tabelle 19: Ergebnisse des (Sollwert-) t -Tests	78
Tabelle 20: Ergebnisse der festgestellten systematischen Messabweichungen	79

1. Einleitung

Wasser ist in der Umwelt allgegenwärtig und ein Hauptbestandteil in der Natur. Es ist in einer Vielzahl von Lebensmitteln vorhanden und liegt in unterschiedlichen Formen vor. In der Lebensmittelindustrie ist der Gehalt an Wasser in Lebensmitteln von essentieller Bedeutung. So hängt die Haltbarkeit und Lagerstabilität, aber auch die Konsistenz und Textur von Lebensmitteln stark vom Wassergehalt ab.

In dieser Arbeit werden speziell pulverförmige Lebensmittel betrachtet. Deren Wassergehalt beeinflusst ihre technologische, mikrobiologische und sensorische Qualität. Die Bestrebung der Produzenten ist es eine gleichbleibende Qualität zu gewährleisten, da sie nicht nur die Eigenschaften des Produktes bestimmt, sondern auch den Preis im Handel und für die Produktion. Daher gehört die Wassergehaltsbestimmung zu einer der wichtigsten Qualitäts-Parameter von Lebensmitteln.

In der chemischen und physikalischen Analytik stehen eine Reihe von Verfahren zur Wassergehaltsbestimmung zur Verfügung, welche auf unterschiedlichen Messprinzipien beruhen. Einige Methoden können mit einer ausgiebigen Probenvorbereitung und langen Messdauer verbunden sein. Dieses kann jedoch in der Praxis zu hohen Kosten in der Durchführung und zu Folgekosten durch Produktionsausschuss im Fall von Abweichungen führen. Eine genaue und schnelle Beurteilung des Wassergehalts kann daher wirtschaftliche Vorteile bringen (KUPFER 1997).

In der vorliegenden Arbeit wird die Wassergehaltsbestimmung an pulverförmigen Lebensmitteln mittels Mikrowellenresonanz untersucht. Das Messprinzip beruht auf einer ausgeklügelten Messtechnik, welches die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser für die Bestimmung des Wassers im Lebensmittel nutzt. Es handelt sich um ein zerstörungsfreies Messverfahren, daher bleiben die Proben bei der Untersuchung des Wassergehalts erhalten. Die Messungen zeichnen sich durch eine sehr kurze Messzeit aus, welche insbesondere im dynamischen Alltag und zur Kontrolle von Prozessen einen Vorteil im Qualitätsmanagement und in der Produktion bieten kann. Das zu vermessende Material wird während der Messdurchführung nicht zerstört und kann daher vielfältig eingesetzt werden. Es sind

Forschungsberichte vorhanden, welche allerdings nicht immer Messdurchführungen einschließen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Genauigkeit der Wassergehaltsbestimmung mittels der Mikrowellenresonanz am Beispiel der Weizenstärke unter Einsatz von statistischen Methoden zu ermitteln und das Verfahren auf messbestimmende Einflussgrößen anhand von Weizenstärke, Magermilchpulver und Hühnereiweißpulver durch Messungen zu untersuchen. Mit den Untersuchungen soll die mögliche Einsetzbarkeit des Verfahrens in der Praxis überprüft werden.

2. Grundlagen

2.1 Wasser

Wasser dient als Grundnahrungsmittel und kommt in zahlreichen Lebensmitteln vor. Es kann in unterschiedlichen Mengen und Bindungsformen vorliegen. In der Verarbeitung von Lebensmitteln ist Wasser unter verschiedenen lebensmitteltechnischen Gesichtspunkten bedeutend. Aus diesem Grund wird der Wassergehalt regelmäßig untersucht und mittels Messmethoden unterschiedlicher Messprinzipien bestimmt.

2.1.1 Wassergehalt

Der Wassergehalt kann mit verschiedenen Verfahren bestimmt werden. Dabei wird der Wassergehalt eines festen Stoffes auch als Feuchte (engl. moisture) bezeichnet (TSCHEUSCHNER 2004). Der ermittelte Wassergehalt kann bezogen auf die Trockensubstanz oder auf die Einwaage angegeben werden (FIGURA 2004). In der vorliegenden Arbeit werden die Messwerte bezogen auf die Einwaage (engl. wet basis, wb.) und als Massenprozent % (m/m) angegeben. Für die vorliegende Arbeit wird daher für die Angabe des gemessenen Wassergehaltes, sowohl der Begriff „Wassergehalt“ als auch die „Feuchte“ verwendet (siehe Kapitel 2.2.2).

2.1.2 Wichtigkeit des Wassers in pulverförmigen Lebensmitteln

Wasser kann in Lebensmitteln in unterschiedlichen Mengen vorliegen. Bei pulverförmigen Lebensmitteln, welche in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, handelt es sich um sehr feinkörnige Feststoff-Partikel. Diese rangieren in einem sehr niedrigen Wassergehalt-Bereich von 3,5 % (*m/m*) bis 15 % (*m/m*). In der weiterverarbeitenden Industrie werden die Pulver als Zusätze oder als Hauptbestandteile von Lebensmitteln eingesetzt und nehmen aufgrund der Funktionalitäten von Pulvern immer mehr an Wichtigkeit zu.

Magermilchpulver wird als Zutat bei der Herstellung von Schokolade oder Instant-Säuglingsnahrung genutzt. Weizenstärke wird zur beispielsweise zur Verbesserung der Krumenstruktur bei Feinbackwaren genutzt und dient als Verdickungsmittel in eine Reihe anderer Lebensmittel. Hühnerweißpulver zeichnet sich durch eine gute Binde- und Gelierfähigkeit bei der Herstellung von Kartoffelerzeugnissen oder Verschäumungseigenschaften bei der Herstellung von Desserts und Backwaren aus. Die Bestrebung der Produzenten ist es eine gleichbleibende Qualität zu gewährleisten, da sie nicht nur die Eigenschaften des Produktes bestimmt, sondern auch den Preis im Handel und die Produktion (ISENGARD 2008). Der Wassergehalt in Lebensmitteln hat einen signifikanten Einfluss auf die technologische, mikrobiologische und sensorische Qualität von Lebensmitteln und wird daher als einer der wichtigsten Eigenschaften von Lebensmittel angesehen (ISENGARD 2001).

Die **technologischen** Charakteristika von Pulver werden durch die Produktionsprozesse bestimmt. Neben Parameter, wie der Korngröße oder der Porosität, ist die Schüttdichte aus industriellen Gesichtspunkten in pulverförmigen Lebensmitteln bedeutend. Sie wird maßgeblich von der Höhe des Wassergehalts beeinflusst: Da Pulver meist stark hygroskopisch sind, kann ein hoher Wassergehalt durch Verklumpungen zur geringeren und inhomogenen Schüttdichten führen. Die Funktionalität der Schüttdichte ist in der Lebensmittelverarbeitung, in Füllprozessen oder der Lagerung eine Zielgröße (ORTEGA-RIVAS ET AL. 2006). Sie beeinflusst beispielsweise das Füllvolumen und damit die Verpackungsgröße des Produkts.

Um sichere Lebensmittel handeln zu können, muss die **mikrobiologische** Stabilität über die gesamte Wertschöpfungskette gewährleistet sein. Der Wassergehalt beeinflusst die Sicherheit von Lebensmitteln im Allgemeinen als auch in pulverförmigen Lebensmitteln, sodass Kontrollen für den sicheren Umgang essentiell

sind (LEWICKI 2004). Pulverförmige Lebensmittel nehmen eine besondere Rolle ein und stellen eine Herausforderung dar. Es muss gewährleistet sein, dass pulverförmige Lebensmittel während der Lagerung bis zur Nutzung durch Abnehmer mikrobiologisch stabil sein müssen – unter Umständen bis zu mehreren Jahren. Dieses wird durch in gesetzlichen Regelungen festgelegten maximalen Grenzwerten definiert, welche durch den Hersteller eingehalten werden müssen (MEYER und REINHART 2007). Damit sind Kontroll-Messungen des Wassergehalts im Prozess und Lager unabdingbar.

Pulverförmige Lebensmittel werden in großen Mengen produziert, wobei Abweichungen im Wassergehalt während der Herstellung nicht unüblich sind. Da sie in großen Mengen gehandelt werden, können auch minimale Schwankungen trotz des geringen Gehalts **ökonomisch** bedeutend sein. Je höher der Wassergehalt in einem Produkt, desto geringer ist der Anteil der Trockensubstanz je kg im Endprodukt. Wird nun ein geringer Wassergehalt gemessen, als tatsächlich vorhanden ist, wird die Trockensubstanz ungerechtfertigt zu hoch kalkuliert (ISENGARD 2008). Wasser ist vergleichsweise billig und könnte daher im Endprodukt zu größeren Margen führen.

2.1.3 Molekularer Aufbau und Dipolarität des Wassermoleküls

Das Wassermolekül besteht aus einem Sauerstoff-Atom und zwei Wasserstoff-Atomen. Die Wasserstoffatome sind asymmetrisch mit einem Winkel von ca. 104.5° an dem Sauerstoff-Atom angebunden, welches das Zentrum des Wassermoleküls darstellt (KUPFER 1997). An den Eckpunkten dieses *Tetraedrons* bildet das freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms eine negative Partialladung und die gebundenen Wasserstoffatome mit den Protonen die positive Partialladung (LEWICKI 2004).

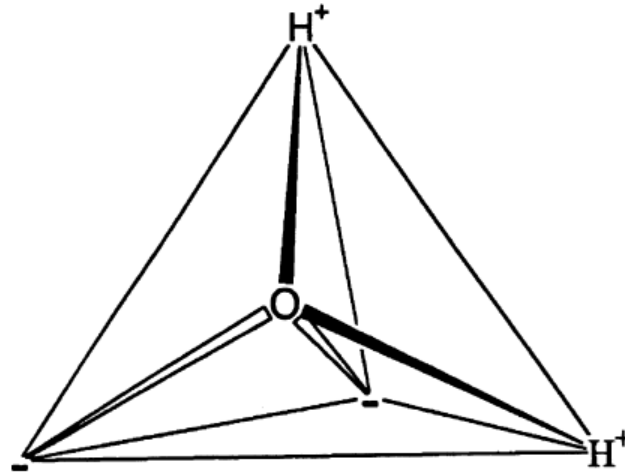


Abbildung 1: Geometrische Struktur des Wassermoleküls (LEWICKI 2004)

Da durch diese Architektur die elektrischen Ladungen räumlich voneinander getrennt sind und mit unterschiedlichem Vorzeichen vorliegen, besitzt das Wassermolekül einen permanenten Dipol (GIANCOLI 2010). Ein Maß für die Stärke des Dipols ist das Dipolmoment, welches bei Wasser mit 1,85 Debye besonders hoch ist. Es bilden sich sehr hohe Dipolkräfte. Unter der Wirkung eines elektrischen Feldes ändern die Wassermoleküle ihren Bewegungszustand und richten sich entsprechend dem Feld aus. Diese können die Energie des elektrischen Feldes absorbieren. Die Fähigkeit der Wechselwirkung von dipolaren Wassermolekülen mit elektrischen Feldern, ist die Grundlage für das Messsystem des Wassergehalts mittels Mikrowellenresonanz. Dieser Aspekt wird im Kapitel 2.3.2 genauer erläutert.

2.1.4 Bindungsformen des Wassers in Lebensmitteln

Wasser kann im Feststoff unterschiedlich gebunden und lokalisiert sein. In der Analytik ist deshalb nicht nur der Wassergehalt von Bedeutung, sondern auch die Art und Bindungsstärke des Wassers im Feststoff. Sie kann die verschiedenen Eigenschaften eines Feststoffs (siehe Kapitel 5.2.1 und 5.2.5) beeinflussen und die Auswahl einer Methode zur Wassergehaltbestimmung mitbestimmen (KUPFER 1997).

Grundlage ist, dass Feststoffe eine unterschiedliche Beschaffenheit und Matrizen aufweisen können. So kann das Wasser nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch gebunden sein und zum anderem nicht nur an der äußeren, sondern auch

an der „inneren“ Oberfläche gebunden angelagert sein. Pulverförmige Lebensmittel besitzen meist poröse Partikel, welche über Poren oder Kapillaren verfügen. Auch diese „innere“ Oberfläche der Poren oder Kapillaren können aufgrund der kleinen Größe des Wassermoleküls mit Wasser belegt sein und sich fest anlagern, was zu hohen Bindungsenergie führen kann. (KUPFER 1997)

Der Vorgang einer Anlagerung von Wasser (Sorptiv) an der Grenzfläche eines Partikels wird als Adsorption bezeichnet. Das Ablösen eines Wassermoleküls von der Grenzfläche als Desorption und die Aufnahme des Wassers in die Feststoffstruktur wird dagegen als Absorption bezeichnet (FIGURA 2004).

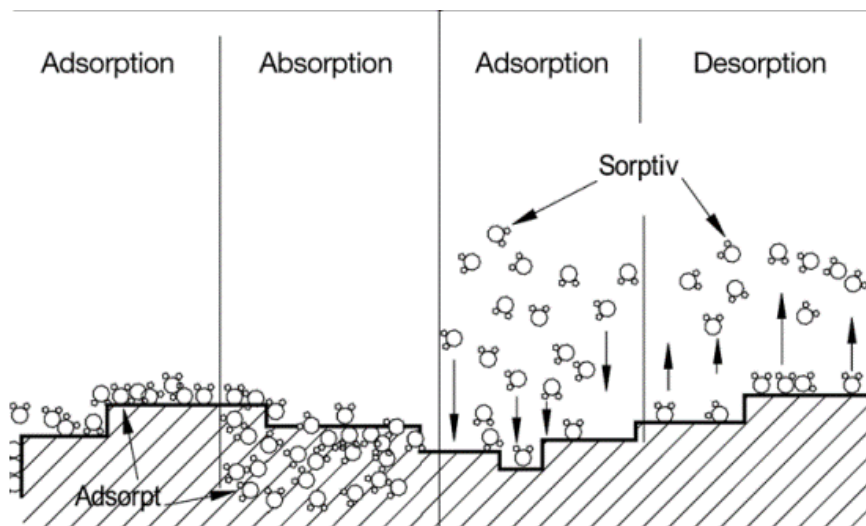


Abbildung 2: Sorptionsprozesse an der Phasengrenzfläche (FIGURA 2004)

In der Forschung wurden die verschiedenen Bindungsformen des Wassers in Feststoffen klassifiziert. Die Bindungsenergie drückt die Enthalpie aus, welche für die Freisetzung der jeweiligen Bindungsart bei einem Trocknungsprozess notwendig ist. Nachfolgend werden diese nach absteigender Bindungsenergie nach KUPFER (1997) dargestellt.

Im Gegensatz zur physikalischen Bindungen kann auch rein chemisch gebundenes **Kristallwasser/Hydratwasser** oder **Konstitutionswasser** vorliegen. Da die Wassermoleküle in die molekulare Struktur des Feststoffs gebunden sind, sind

besonders hohe Bindungsstärken festzustellen. In der Struktur des α -Laktose-Monohydrat ist beispielsweise Kristallwasser feststellbar.

Das **Adsorptionswasser** lagert sich an der Phasengrenzfläche des Partikels an. Die Bindung basiert auf den elektrostatischen oder Van-der-Waalsschen-Kräften und kann daher als physikalisch-chemische Bindung klassifiziert werden. Im Fall einer Sorption wird diese Grenzfläche belegt, sodass verschiedene Schichten der Wasserbelegung resultieren können. Die erste Schicht an der Grenzfläche wird als „monomolekulare“ Adsorption bezeichnet und führt zu besonders hohen Bindungskräften. Weitere Wasserbelegungen erfolgen über diese Schicht welche als multimolekulare Wasseranlagerungen bezeichnet werden. Die Bindungsstärke nimmt mit zunehmender Distanz zur Partikeloberfläche ab. So wie das Adsorptionswasser ist auch das **Adhäsionswasser** abhängig von der spezifischen Oberfläche des Feststoffs und bindet sich auf Grund von intermolekularen Wechselwirkungen an der Grenzfläche.

Kapillarwasser ist in Poren und Kanälen von Feststoffpartikeln zu finden und sind physikalisch-mechanisch gebunden. Die Bindungsstärke ist deshalb von der Struktur der Poren und der Stoffmatrix abhängig. Das **Haft-/** oder **Tropfwasser** zeichnet sich durch einer sehr geringe Bindungskraft an dem Feststoff aus und kann beispielsweise auf nassen Festkörperoberflächen vorliegen (FIGURA 2004).

Aufgrund der verschiedenen Bindungsstärken weist gebundenes Wasser einen unterschiedlichen Grad der Beweglichkeit auf (siehe Abbildung 3). Neben einer freien und ortsfesten Beweglichkeit können auch intermediäre Zustände innerhalb dieses Bereichs auftreten. Dieser Aspekt ist insbesondere für die Detektion von Wassermolekülen im elektrischen Feld bedeutend, was in Kapitel 2.3.2 näher erläutert wird. Eine strikte Differenzierung nach den der Bindungsarten ist schwierig, zumal sich die Bereiche der Bindungsstärken überlappen (BAUER ET AL. 1999). Die Bildungsarten beeinflussen insbesondere bei thermogravimetrischen Verfahren die Ergebnisse (TSCHEUSCHNER 2004). Während Tropfwasser bereits bei geringen Temperaturen verdampft wird, wird für die Freisetzung des Kapillar- oder Kristallwasser eine höhere Energie benötigt. Folgende Tabelle bietet einen zusammenfassenden Überblick über die verschiedenen Bindungsarten von Wasser.

Art der Bindung	Kontinuierlich festgehaltenes Wasser						Diskontinuierlich festgehaltenes Wasser		
	frei beweglich			ortsfest					
Ort der Bindung	in Gerüst-zwischen-räumen	in Gerüstinnenräumen		an Ionen und Molekülen in Lösungen	an Ionen von Kolloiden	Körper-grenz-schichten	im Inneren von Kolloiden	im Inneren von Kristallen	in Säuren u. Hydroxiden als OH-Gruppe
				Hydratationswasser					Konstituti-onswasser
Bezeichnung der Bindung	Kapillar-wasser	zeolithisches oder osmotisches Wasser	Quellungs-wasser	eigentliches Hydratations-wasser	Schwarm-ionenwasser	Absorptions wasser	gebundenes Wasser	Hydrat-wasser	Hydroxyl-wasser
Beispiel	Kieselgel	Heulandit-oxidhydrate	Montmo-rillonit	(Na) n H ₂ O	Bentonite	alle Feststoffe	Kieselgel	CaSO ₄ · H ₂ O	Ca(OH) ₂

Abbildung 3: Bindungsarten des Wassers im Feststoff (KUPFER 1997)

2.1.5 Sorptionsgleichgewicht

Feinporige Stoffe besitzen eine große Oberfläche und können Wassermoleküle aus einer feuchten Luft binden. Diese Eigenschaft wird als hygroskopisch bezeichnet. Wird nun ein Pulver, wie die Weizenstärke, einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, finden Sorptionsprozesse statt und zwar so lange bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Adsorption und Desorption an der Feststoffgrenzfläche bildet (FIGURA 2004). Dieser Zustand wird durch die Adsorptions-Desorption-Isothermen bei bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen dargestellt. In diesem Gleichgewichtszustand kann der a_w -Wert, welcher als Verhältnis des Wasserdampfpartialdruck p im Lebensmittel zum Sättigungsdampfdruck von Wasser (p_0) im isothermen Zustand definiert wird und somit ein Maß für das „freie“ verfügbare Wasser darstellt, mit der relativen Luftfeuchtigkeit in der herrschenden Atmosphäre gleichgesetzt werden.

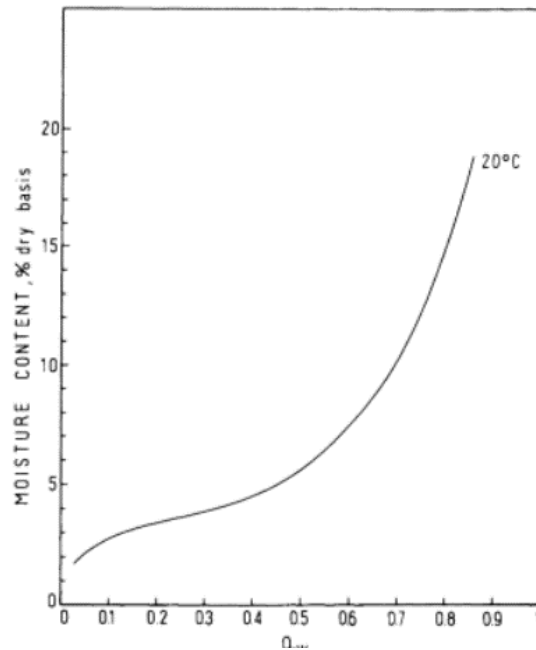


Abbildung 4: Sorptionsisotherme (Adsorption) für Magermilchpulver bei 20°C bezogen auf die Trockensubstanz (IGLESIAS 2012)

Sind also Sorptionsisothermen für ein Produkt vorhanden, ist es möglich mit einer ausgewählten relativen Luftfeuchtigkeit eine bestimmte Materialfeuchte näherungsweise in dem Pulver einzustellen. Dieser Aspekt wird auch genutzt, um die Referenzmaterialien für die vorliegende Untersuchung herzustellen. Im Rahmen von Vorversuchen wurden beispielsweise Feuchtestandards (gesättigte Salzlösungen) verwendet, um eine bestimmte relative Luftfeuchtigkeit herzustellen. Möglich ist dieses aufgrund der Dampfdruckerniedrigung durch gesättigte Salzlösungen. Selbiger Effekt kann durch Einstellung der Temperatur und Luftfeuchtigkeit in einem Klimaschrank erzielt werden. Dabei sollte beachtet werden, dass die Sorptionsisothermen auf die Trockensubstanz bezogen sind. Die Sorptionsisothermen sind stark produktabhängig.

2.2 Messverfahren der Wassergehaltbestimmung

Die Bestimmung des Wassergehalts bzw. des Feuchtegehalts gehört zu einer der am häufigsten kontrollierten Parameter, da sie Information für die Qualitätseinstufung enthält und somit den Preis für den Handel vorgibt (siehe Kapitel 2.1.3). Unternehmen brauchen daher Kenntnisse über den Wassergehalt, zumal gesetzliche Vorschriften eingehalten werden müssen. Es stehen verschiedene Verfahren zur Durchführung dieser Wassergehalt-Messungen zur Verfügung. Zudem können sie

auf unterschiedlichen Messprinzipien beruhen. Einige dieser Verfahren werden im folgenden Kapitel näher erläutert.

2.2.1 Übersicht von Messverfahren zur Wassergehaltbestimmung

Die angewendeten Verfahren sollten sich dadurch auszeichnen, dass sie für den spezifischen Zielparameter innerhalb einer kurzen Messdauer zuverlässige Ergebnisse liefern und diese im Idealfall unabhängig von der gewählten Methode sind. Dabei ist die **Messmethode** als eine vom Messprinzip unabhängige Vorgehensweise definiert, während das **Messverfahren** die praktische Anwendung des Messprinzips und der Methode einschließt (ISO 1995). Das Messergebnis kann allerdings je nach gewählter Methode variieren (TSCHEUSCHNER 2004)

Es stehen verschiedene Messverfahren zur Verfügung. In der Forschung werden die Messverfahren zur Wassergehaltbestimmung in direkte und indirekte Messverfahren eingeordnet. **Direkte Messverfahren** beruhen auf einer physikalischen Trennung des Wassers vom Feststoff, durch beispielsweise Trocknung oder chemischen Reaktionen. **Indirekte Messverfahren** messen nicht das Wasser selbst, sondern vom Wasser abhängige Substanzeigenschaften (z.B. elektrische Eigenschaften des Wassers) (KUPFER 1997). Das ausgegebene Messsignal ist für das detektierte Wasser spezifisch. Um einen funktionalen Zusammenhang zwischen gemessenem Signal und dem Wassergehalt herstellen zu können, erfordern indirekte Messverfahren eine produktspezifische Kalibrierung (KUPFER 1997). Die große Bandbreite der Messverfahren wird in der folgenden Tabelle deutlich:

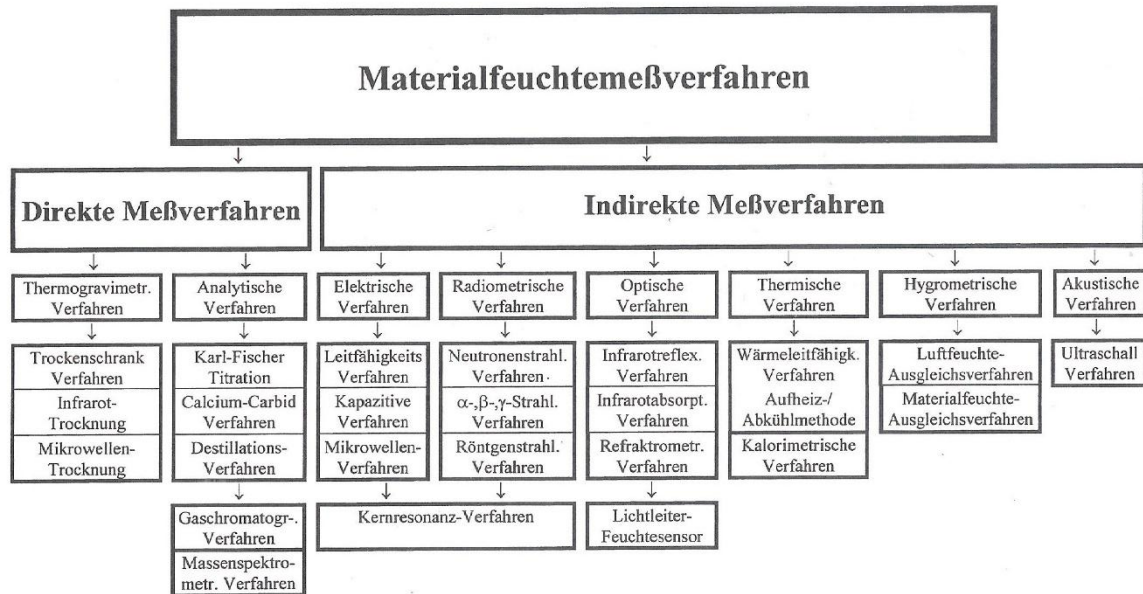


Abbildung 5: Klassifizierung der Feuchtemessverfahren (KUPFER 1997)

2.2.2 Darstellung verschiedener Messverfahren

Das **Trockenschrankverfahren** ist sehr verbreitet und wird für eine Vielzahl von Produkten verwendet. Der Trockenschrank wird mit forcierter Umluft betrieben und auf eine bestimmte Temperatur vorgeheizt. Die zu trocknende Substanz wird in ein Wägegefäß gewogen und abhängig vom Produkt bis zur Erreichung der Massenkonstanz (möglichst bis zur vollständigen Freisetzung des Wassers) oder bis zu einer definierten Dauer getrocknet. Die Trocknungs-/Zeitbedingungen sind material- und produktspezifisch. Der getrocknete Rückstand wird anschließend mit verschlossenem Wägegefäß in einem Exsikkator (mit Silica-Gel) auf Raumtemperatur abgekühlt, weil Auftriebskräfte die Wägung erschweren und eine Sorption aus der Luft möglich ist.

Die Differenz zwischen Probeneinwaage und Massenverlust nach Ende der Trocknung wird in den Vorgaben als Feuchte (bzw. Feuchtegehalt) oder Wassergehalt (bezogen auf die Einwaage) bezeichnet.

$$\psi = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100 \%$$

Dabei sind:

- Feuchte bzw. Wassergehalt in Massenprozent % (m/m)
- m_0 Masse des leeren Wägegefäßes einschließlich Deckel in g
- m_1 Masse des Wägegefäßes mit der Probe einschl. Deckel vor dem Trocknen in g
- m_2 Masse des Wägegefäßes mit der Probe einschl. Deckel nach dem Trocknen in g

Die geringe Komplexität des Verfahrens macht einen Umgang einfach. Da ein Trockenschrank in nahezu jedem Labor vorzufinden ist, wird sie oft als offizielle Referenzmethode genutzt, weil die Vorgehensweise einfach ist und eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden kann (ISENGARD 1995). Zudem können mehrere Proben gleichzeitig gemessen werden. Eine produktspezifische Kalibrierung ist nicht erforderlich.

Ein Nachteil des Messverfahrens ist jedoch die besonders hohe Messdauer, welche pro Messung zwischen 1,5 – 6 Stunden oder länger betragen kann. Die hohe Dauer erschwert eine effiziente Messung. Ein Einsatz als Schnellmethode oder Online-Monitoring ist für Produktionsprozesse nicht möglich. Zudem kann es während der Trocknung neben der Wasserverdampfung auch zur Freisetzung flüchtiger Stoffe oder chemischen Reaktionen kommen, welche zum Massenverlust führen könnten (MATISSEK ET AL. 2014). ISENGARD (2008) empfiehlt daher das Ergebnis aus der Messung nicht als Wassergehalt zu bezeichnen, sondern als Massenverlust, im englischen „mass loss on drying“. Zu erwähnen ist hier, dass je nach Standard oder Norm der Massenverlust als Wassergehalt oder auch Feuchte bezeichnet wird. Daher wird in der vorliegenden Arbeit zwischen dem „Wassergehalt“ und der „Feuchte“ nicht differenziert.

Ein weiteres Messverfahren der Wassergehaltbestimmung ist mit der **Thermowaage** bzw. dem **Thermogravimetric Analyzer (TGA)** möglich. Auch bei diesem Verfahren handelt es sich um ein thermogravimetrisches Messprinzip. Die TGA-Messeinrichtung misst die Größe und Rate der Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit der Temperatur oder Zeit. Für die Messung wird eine Probe in einem Tiegel aus Aluminium per Analysewaage eingewogen und auf eine Probenplattform

platziert. Von der Plattform aus wird der Tiegel durch den Waagenarm auf die sensible Mikrowaage eingehakt und in den Heizofen eingeschlossen. Anhand der Steuerungs-Software *Thermal Advantage* ist es möglich, spezifische Methodensegmente zu erstellen, sodass die Probe einem benutzerdefinierten Temperaturprogramm unterworfen ist. Die Erhitzung im Ofen führt zu einer Trocknung der Probe. Die Massenänderung, sowie die Temperatur (mit Temperaturfühler) werden aufgezeichnet und durch eine hochauflösende Kurve über die Software dargestellt.

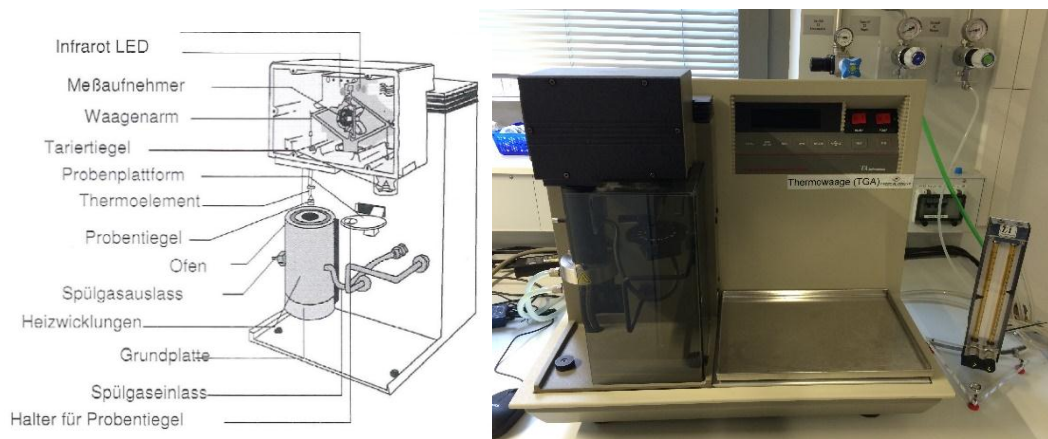


Abbildung 6: Schematische und fotografische Darstellung des Messsystems der Thermowaage (TA Instruments 2010)

Ein besonderer Vorteil der Thermowaage ist, dass die Substanz anhand der Kurvenverläufe charakterisiert werden kann und die Massenverluste von chemischen Zersetzungsreaktionen und der Wasser-Freisetzung analysiert werden können. Dieses erleichtert die Bestimmung von Grenzen, an denen die Verdampfung von Wasser und anderen flüchtigen Stoffen endet und chemische Zersetzungsreaktionen beginnen. Diese Grenzen können genutzt werden, um weitere Analysen innerhalb der Wassergehaltbestimmung durchzuführen.

Die Thermowaage findet daher auch Anwendung in Kombination mit einem Wärmestrom-Kalorimeter (*Differential Scanning Calorimetrie* – „DSC“), in der stattfindenden Reaktionen durch Wärmestrom-Veränderungen identifiziert werden können. Dieses wird auch in diesem Projekt realisiert. Dabei soll die Temperatur bestimmt werden, bei der eine Wasserverdampfung endet und Zersetzungsreaktionen beginnen. Der Punkt befindet sich meist im Minimum der ersten Ableitung einer Massenverlust-Kurve (DTG-Signal) und am Ende eines

endothermen Peaks in der Wärmestrom-Aufzeichnung (DSC) (VUATAZ ET AL. 2010). Dazu wird für das zu untersuchende Objekt eine Messung mittels TGA und DSC bei gleichen Temperaturprogrammen mit Temperaturen von bis zu 250 °C durchgeführt. Zu beachten ist, dass Zersetzungsreaktionen in Trocknungsprozessen zur Bildung von Wasser beitragen können und die Massenverluste verfälschen.

Im Gegensatz zum Trockenschrankverfahren wird zudem die Trocknung mittels TGA in einer mit Stickstoff gespülten Atmosphäre durchgeführt. Die hergestellte inerte Atmosphäre vermindert mögliche Reaktionen während des Trocknungsprozesses mit Sauerstoff. Das Verfahren wird zur Charakterisierung der Zusammensetzungen und Massenänderungen von Substanzen oder Untersuchungen der thermischen Stabilität verwendet. Sie wird primär für spezielle Analysen und sekundär für Routinemessung genutzt, zumal nicht mehrere Proben gleichzeitig gemessen werden können und längere Messzeiten, wie bei den Trockenschrankverfahren, möglich sind.

Die **Karl-Fischer-Titration** wird als direktes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Wassers angewendet. Die Grundlage des Verfahrens ist eine chemische Umsetzung des Wassers (TSCHEUSCHNER 2004). Dabei reagieren bei der volumetrischen Titration von Schwefeldioxid SO_2 und Methanol zu Monomethylsulfid, welches bei Vorhandensein von Jod und Wasser oxidiert; die Reaktion ist stöchiometrisch (KUPFER 1997). Der farbliche Umschlag wird detektiert und als Endpunkt für die Titration markiert, der sich durch einen Jod-Überschuss bemerkbar macht (MATISSEK ET AL. 2014). Die Ermittlung des Wassergehaltes erfolgt über die Bestimmung der Menge, welche für die Umsetzung der Wassermoleküle im Feststoff notwendig ist. (KUPFER 1997)

Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Bestimmung nicht abhängig von den Bindungsformen des Wassers im Feststoff ist. Sie kann das Wasser aus allen Bindungsformen, also einschließlich der chemisch gebundenen Wassermoleküle im Feststoff, messen. Es liegen bereits Apparaturen für eine einfachere Durchführung vor, allerdings müssen die Feststoffe vor der Messung in einem Lösungsmittel aufgelöst werden (MATISSEK ET AL. 2014).

2.3 Wassergehaltbestimmung mittels Mikrowellenresonanz

Die oft verwendete Trockenschrank-Methode kann sehr zeitaufwendig und mit hohen Kosten verbunden sein. Die Mikrowellenresonanz-Technologie ist im Vergleich dazu ein schnelles Messprinzip, welches auf der Interaktion von Mikrowellen und Wassermolekülen beruht und zerstörungsfrei messen kann. Zunächst soll auf die Wechselwirkung zwischen Mikrowellen und Wassermolekülen, welche die Basis für das Funktionsprinzip der Mikrowellenresonanz darstellt, näher eingegangen werden. Im nächsten Schritt wird der Aufbau des Messgerätes behandelt und das Messprinzip erläutert. Anschließend wird der Rahmen für eine mögliche dichteunabhängige Messung mittels Mikrowellenresonanz erklärt. Abschließend werden Maßnahmen für die vergleichbare Durchführung festgelegt.

2.3.2 Wechselwirkung von Mikrowellen mit Wassermolekülen

Unter Mikrowellen werden elektromagnetische Wellen in einem Frequenzbereich zwischen 300 MHz und 300 GHz verstanden (FIGURA 2004). Sie verhalten sich wie Licht und können durch metallische Objekte reflektiert, von dipolaren Stoffen absorbiert oder Glas gestreut werden (SAHINUNDSUMNU 2006). Mikrowellen werden für verschiedene Anwendungen, wie die Telekommunikation oder die Erhitzung von Lebensmitteln durch Übertragung von Energie, genutzt. Um mögliche Interferenzen zu verhindern werden festgelegte Frequenz von 2450 ± 50 MHz für die Applikationen Mikrowellen benutzt, dessen Ausbreitungsgeschwindigkeit folgendermaßen definiert ist (FIGURA 2004):

$$c = \lambda \cdot f$$

c	Ausbreitungsgeschwindigkeit in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
λ	Wellenlängen in m
f	Frequenz in Hz

Grundlage für die Messung mittels Mikrowellenresonanz ist die Absorption von Mikrowellen durch Wassermoleküle aufgrund ihrer elektrischen Dipolarität (siehe Kapitel 2.1.3). Die Mikrowellen können ein alternierendes (wechselndes) elektrisches Feld erzeugen. Befindet sich nun ein dielektrischer Stoff im Feld, durchdringen die

Mikrowellen das Material, sodass es zu Polarisierungseffekten der Wassermoleküle kommt. Die permanenten Dipole der Wassermoleküle versuchen sich dem elektrischen Feld auszurichten, indessen Folge eine Orientierungspolarisation durch Ladungsverschiebungen (Strecken) im Molekül entsteht. Die Orientierungspolarisation aus dem elektrischen Feld drückt sich durch eine erzwungene in Rotationen bzw. Schwingungen der Wassermoleküle in Richtung des wechselnden elektrischen Feldes aus (siehe Abbildung 7: **Wechselwirkung von Mikrowellen mit H₂O in Lebensmitteln (SAHIN UND SUMNU 2006)**). Für die untersuchten Referenzmaterialien ist dieses der dominierende Polarisierungseffekt (KUPFER 1997).

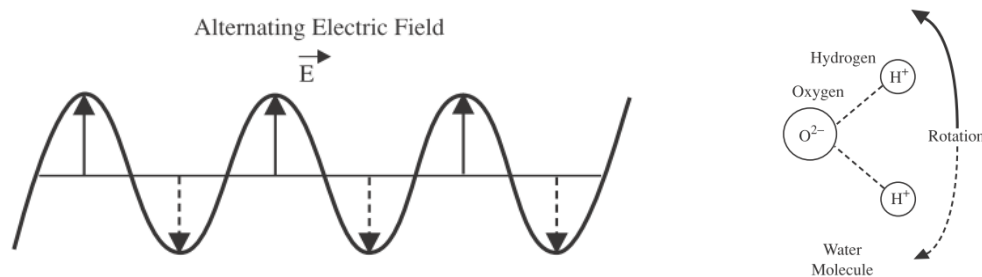


Abbildung 7: Wechselwirkung von Mikrowellen mit H₂O in Lebensmitteln (SAHIN UND SUMNU 2006)

Die elektrische Polarisierbarkeit einer Substanz, als Gesamtheit aller permanenten und temporären Dipolen, wird durch die Permittivitätszahl ausgedrückt, die das Verhältnis der elektrischen Erregung D im Lebensmittel zur elektrischen Erregung im Vakuum D_{vak} ($\epsilon = 1$) nach (FIGURA 2004) beschreibt:

$$\epsilon^* = \frac{D}{D_{vak}}$$

mit

- D elektrische Erregung in $C \cdot m^{-2}$
- D_{vak} elektrische Erregung im Vakuum in $C \cdot m^{-2}$
- ϵ^* Permittivitätszahl

Wasser weist eine besonders hohe Permittivitätszahl (auch relative Permittivitätszahl genannt) von 80,1 bei 20 °C auf, welche die hohe Polarisierbarkeit verdeutlicht. Materialien mit einer deutlich geringen Anzahl von dipolaren Molekülen und

mehrheitlich unpolarer Stoffen weisen eine deutlich geringere Permittivitätszahl auf (siehe Abbildung 8). Die Höhe der Permittivitätszahl ist materialabhängig und die Angabe dimensionslos.

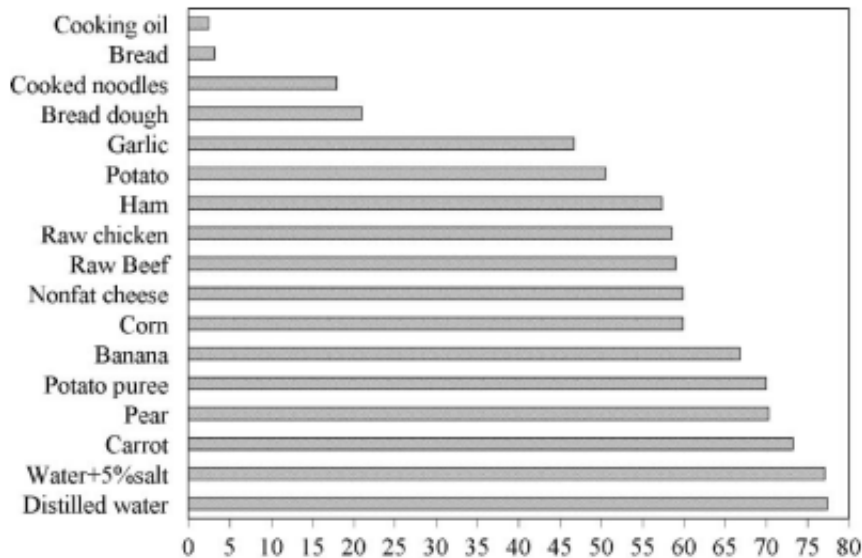


Abbildung 8: Permittivitätszahl ϵ^* einiger Lebensmittel bei 25 °C (SAHIN und SUMNU 2006)

In dem Frequenzbereich von 2450 MHz schwingen die Wassermoleküle in dem elektrischen Feld allerdings nicht vollständig elastisch ab, sodass ein Teil der absorbierten Energie in Wärme an die Umgebung im Material umgesetzt wird, welcher auch Verlustfaktor oder „electric lossfactor“ genannt wird (FIGURA 2004). Sowohl die Polarisierbarkeit als auch der dielektrische Verlust von feuchten Materialien werden durch die komplexe Permittivitätszahl gekennzeichnet. Der Verlustfaktor, welcher zwischen der Polarisierung und dem wechselnden elektrischen Feld entsteht, wird durch den Imaginärteil ϵ'' und die Polarisierbarkeit durch den Realteil ϵ' in der *komplexen* Permittivitätszahl ϵ^* gekennzeichnet (KUPFER 1997). Beide Teile der komplexen Permittivität, die durch die Wechselwirkung von Mikrowellen und Wasser beispielsweise in Lebensmittel auftreten, werden mathematisch wie folgt dargestellt (FIGURA 2004):

$$\epsilon^* = \epsilon' + i \cdot \epsilon''$$

- ϵ^* komplexe Permittivitätszahl
- ϵ' reale Permittivitätszahl
- ϵ'' imaginäre Permittivitätszahl
- i imaginäre Einheit ($\sqrt{-1}$)

Zu berücksichtigen ist, dass die Permittivitätszahl von der Temperatur, dem Wassergehalt eines Stoffes und der Frequenz des angewendeten Feldes abhängt. In der Messung wird nur eine Frequenz benutzt. Eine steigende Temperatur führt dabei zu einer Reduzierung des Realteils der komplexen Permittivitätszahl. Ein steigender Wassergehalt dagegen führt zur Steigerung der komplexen Permittivitätszahl von Wasser (SAHINUNDSUMNU 2006). Sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil der Permittivität sind massenabhängig (KUPFER 2005). Dieser Aspekt wird in Kapitel 2.3.6 näher erklärt.

2.3.5 Messprinzip

Das Messprinzip der Mikrowellenresonanz-Technologie (auch Mikrowellenresonanzspektroskopie) macht sich die Wechselwirkung der Wassermoleküle im elektrischen Feld zu nutze. Für die Untersuchungen wurde das kompakte Laborgerät *Tews MW 1150* mit dem Sensor *SLE-10B* der Firma Tews Elektronik verwendet (siehe Abb. 6). In Abbildung 9 ist die Anzeige und die Tastatur des Messgerätes zu erkennen. Das Messgerät besitzt ein Aluminium-Gehäuse mit einer Einlassung (Messkammer, oben rechts), in welches das Kunststoff-Probenrohr bei einer Messung platziert wird.

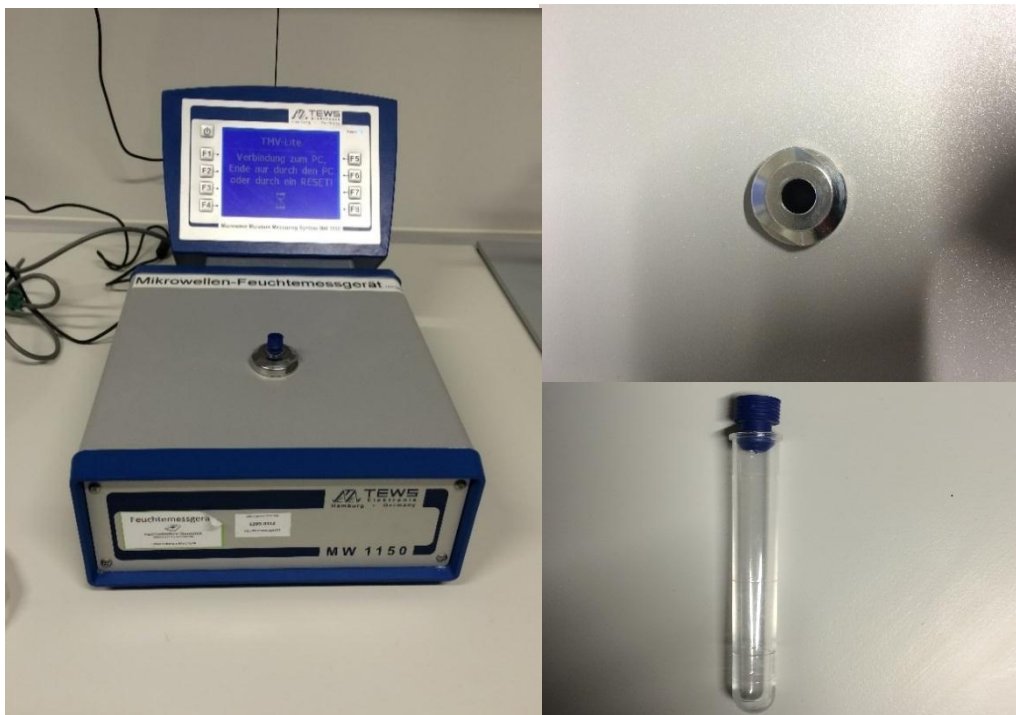


Abbildung 9: Fotografische Darstellung des Tews Elektronik MW-1150 SLE-10B, der Messkammer und des Probenrohrs

Die Zusammensetzung und die Bestandteile des Messgerätes sind schematisch in der Abbildung 7 zu erkennen. Das Messgerät besteht grundsätzlich aus einem Mikrowellengenerator, einem Hohlraum-Sensor (Resonator), dem Detektor und einem CPU (Prozessor). Die Messung, welche > 1 sec dauert, wird über die Tastatur ausgelöst. Durch den **Generator** werden Mikrowellen erzeugt, welche in den **Resonator** (Sensor) geleitet werden in der sich das Probenrohr mit der befüllten Substanz befindet. Die Mikrowellenänderungen werden durch einen **Detektor** erfasst und als Messsignal an den **Prozessor** weitergeleitet. Nach der Auswertung wird der gemessene Wert auf der **Anzeige** ausgegeben.

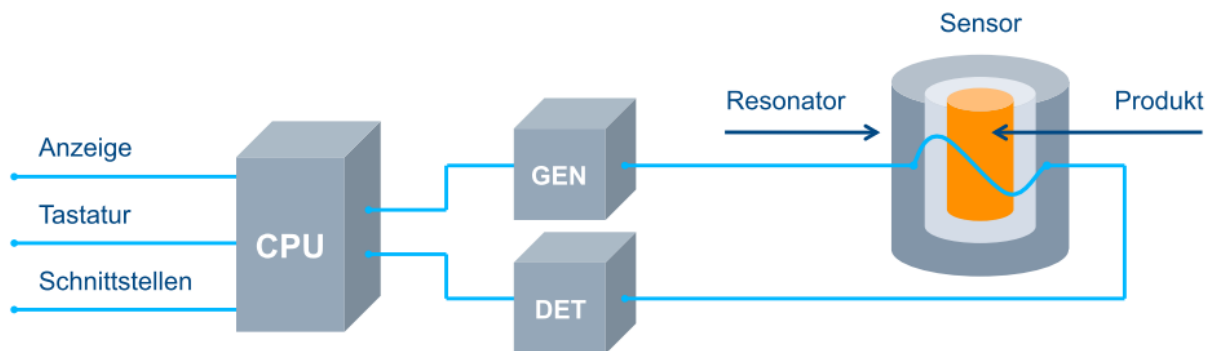


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Bestandteile des Mikrowellenresonanz-Messsystems (TEWS Elektronik 2014)

Ein Merkmal der Messtechnik mittels Mikrowellenresonanz ist, dass ein zylindrischer Resonator als Sensor genutzt wird. Der Mikrowellen-Resonator ist in dem benutzten Messgerät eine metall-zylindrische Kammer, welcher in einen resonanten Zustand gebracht wird, sobald eine bestimmte Frequenz angewendet wird. Diese Frequenz entspricht der Eigenfrequenz des schwingfähigen Resonators (KRASZEWSKI 2005). In diesem resonanten Zustand addieren sich die Wellen durch die genaue Übereinstimmung mit der Eigenfrequenz des Resonators und markieren den maximal möglichen Übertragungsfaktor der elektromagnetischen Strahlungen, auch Resonanz genannt. Die Intensität der Wellen ist in diesem Punkt größer als bei benachbarten Wellen oder die der einzelnen Wellen, welche sich nicht in der Resonanzfrequenz befinden. Verluste und Abstrahlungen dieser Wellen an die Umgebung werden durch die Bauweise mit speziellen metallischen Elementen vorgebeugt.

Die Aussendung der Mess-Frequenz (im Mikrowellen-Bereich) vom Generator erfolgt demnach bei der Resonanzfrequenz, da diese eine sehr sensible Messung

ermöglicht. Diese kann je nach Resonator verschieden sein und ist abhängig von der Geometrie des Resonators (MELLMANN ET AL. 2008). Eine Resonanzkurve wird durch die Resonanzfrequenz und die Halbwertsbreite (Hälfte der Kurvenbreite bei halber Höhe) erfasst, welche sich durch einen ausgeprägten Peak zeigt:

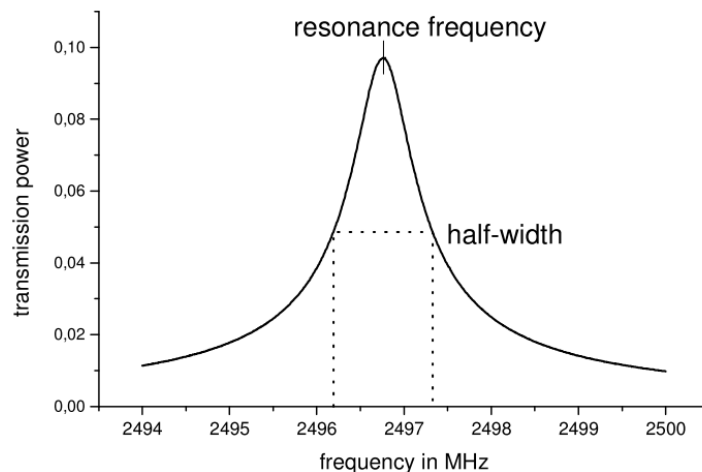


Abbildung 11: Grafische Darstellung einer Resonanz Kurve (MELLMANN ET AL. 2008)

Wird nun das Messgefäß mit einem befeuchteten Material, wie z.B. einem Pulver, in die Messkammer platziert und eine Messung ausgelöst, verringert sich die Resonanzfrequenz und die Dämpfung des Signals (MELLMANN ET AL. 2008). Ursache dafür ist die Wechselwirkung (Absorption der Energie) des elektrischen Feldes beim Durchdringen (Transmission) der Mikrowellen mit den frei beweglichen Wassermolekülen (siehe Kapitel 2.3.3).

Vor einer Messung wird die Resonanzfrequenz und Halbwertsbreite mit einem leeren Messgefäß im Resonator gemessen, welcher das maximal mögliche Signal bzw. Transmission darstellt. Dieses Signal wird im Messgerät abgespeichert. Wird nun eine Messung mit einem befüllten Messgefäß durchgeführt, verschiebt sich mit zunehmendem Wassergehalt die Resonanzkurve zu geringeren Frequenzen und nimmt an der Halbwertsbreite („Abflachung“) zu (siehe Abbildung 12). Sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil der komplexen Permittivität werden gemessen und gehen in die Messparameter des Mikrowellenresonanzverfahrens ein (HERMANN und SIKORA 1997). Beide Parameter sind dichteabhängig.

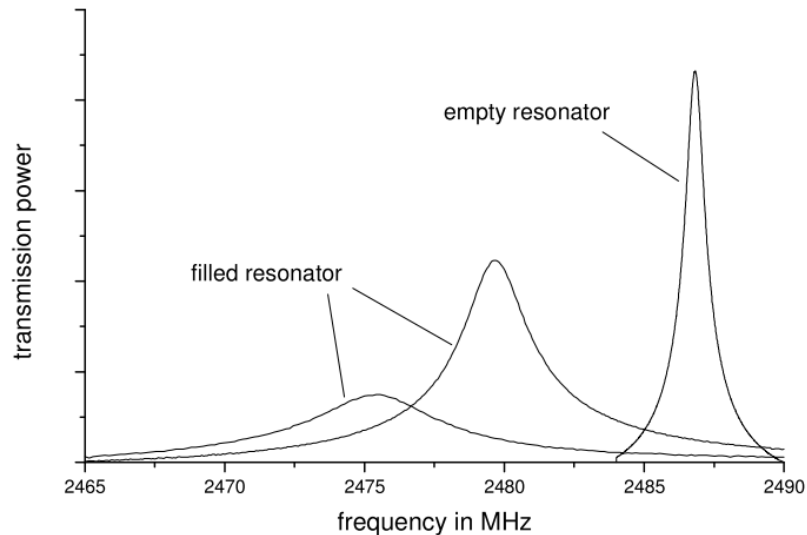


Abbildung 12: Grafische Darstellung einer Resonanzkurve im leeren und gefüllten Resonator (MELLMANN ET AL. 2008)

Messtechnisch wird die Verschiebung des Resonanzpeaks A und die Zunahme der Halbwertsbreite des Resonanzpeaks B folgendermaßen erfasst:

$$A = f_0 - f_m$$

Mit

f_0 Resonanzfrequenz des leeren Resonators in Hz

f_m Resonanzfrequenz des gefüllten Resonators in Hz

$$B = w_m - w_0$$

mit

w_0 Halbwertsbreite der Resonanz des leeren Resonators in Hz

w_m Halbwertsbreite der Resonanz des gefüllten Resonators in Hz

Die Mikrowellenresonanz-Spektroskopie kann auf Grundlage dieses Messprinzips mit einer hohen Selektivität Wechselwirkungen mit Wassermolekülen im Millisekunden-Bereich detektieren, was neue Vorteile als Schnellmethode für die Industrie bietet. Im Vergleich zu anderen indirekten Methoden wird nicht nur die Feuchte auf der Oberfläche gemessen, sondern auch im Kern des Feststoffs, da die Eindringtiefe bis mehrere Zentimeter beträgt (KUPFER 1997). Das starke Dipolmoment und die hohe Permittivitätszahl begünstigen die spezifische Interaktion mit Wassermolekülen.

2.3.6 Dichteunabhängige Probenmessung

Bei pulverförmigen Lebensmitteln handelt es sich um feinkörnige Partikel, welche als Schüttgüter klassifiziert werden. Wird ein Pulver in das Messgefäß gefüllt, bilden sich Lufteinschlüsse und Hohlräume zwischen den Partikeln, was zu unterschiedlichen Dichten in dem Probenrohr führt. Da der A -Wert und der B -Wert von der Dichte des Materials abhängig ist, können Veränderungen in den Schüttdichten zu Messfehlern in dem Messverfahren führen (KUPFER 2005). Daher ist eine dichteunabhängige Feuchte-Messung insbesondere bei Schüttgütern von Bedeutung, was genauer in Kapitel 5.2.3 thematisiert wird.

Da der A -Wert und der B -Wert von der Dichte gleichermaßen abhängig sind, ist der Quotient beider Werte dichteunabhängig, sodass lediglich die Messwerte von dem Wasser in dem Material abhängig sind, welche zu den Veränderungen der im Kapitel 2.3.5 erklärten Zusammenhängen führen. Messtechnisch wird die Dichte und die Feuchte dadurch entkoppelt, in dem der A -Wert auf der x-Achse und den B -Wert als y-Achse in einem A/B -Diagramm dargestellt wird und die Kurven linearisiert aufgetragen werden (HERMANN und SIKORA 1997).

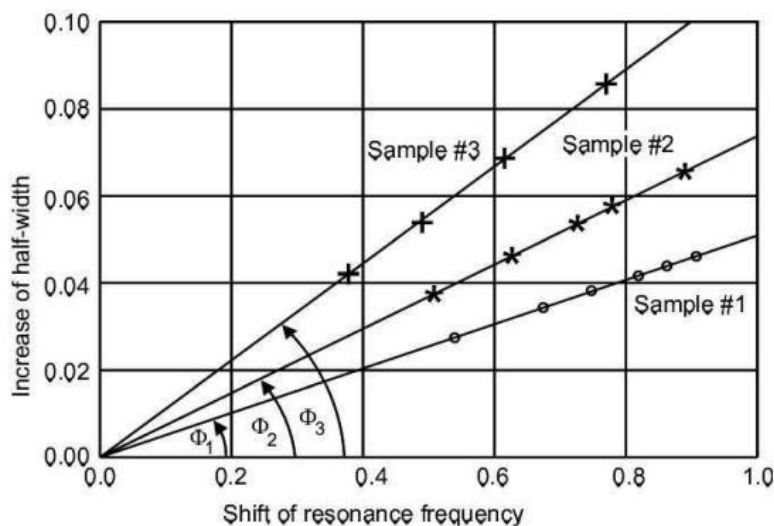


Abbildung 13: Gemessener A-Wert und B-Wert für drei verschiedene Feuchten

Zwischen der Permittivität und den A/B -Parametern liegt folgender Zusammenhang zugrunde (KUPFER 2005):

$$\frac{B}{A} = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon' - 1)}$$

Kommt es nun zu einer Kompression des Pulvers bzw. befindet sich mehr Masse in der Messkammer, liegen die Messwerte in dem A/B -Diagramm des jeweiligen Messobjekts auf den Geraden (siehe Abbildung 13), welche im optimalen Fall für alle Feuchten durch einen gemeinsamen Schnittpunkt verlaufen (HERMANN und SIKORA 1997). Der Winkel Φ für die jeweilige Probe ist nur von dem gemessenen Wassergehalt bzw. der Feuchte abhängig, nicht jedoch von der Dichte ρ der Probe. Wenn also der Winkel Φ die Feuchte ψ (bezogen auf die Einwaage, w.b.) ist, liegt dem interne Geräte-Messwert $F(\psi)$ mit dem A - und B -Wert unter Berücksichtigung der Permittivität folgende Beziehung zugrunde (KUPFER 1997):

$$F(\psi) = \arctan\left(\frac{B}{A}\right) = \arctan\left(\frac{w_m - w_0}{f_0 - f_m}\right)$$

Der $F(\psi)$ -Wert ist dimensionslos und im optimalen Fall dichteunabhängig. Es wird als Messsignal ausgegeben und kann anhand der Software *TMV-Lite* abgelesen werden. Gehen die Kurven im A/B -Diagramm nicht durch einen Nullpunkt bzw. einem gemeinsamen Schnittpunkt, muss für das verwendete Messgerät ein sogenannter Verdichtungstest mit der Software *TMV-Lite* durchgeführt werden, um näherungsweise die Funktion einer dichteunabhängigen Messung, wie oben dargestellt, bereitstellen zu können. Dafür werden die Substanzen im Probenrohr komprimiert und anschließend gemessen. Die Messwerte für die jeweilige Feuchte bewegen sich auf einer Kurve. Für jede gemessene Probe wird eine Kurve im Diagramm erstellt. Dabei muss manuell ein gemeinsamer Schnittpunkt dieser linearisierten Kurven im A/B -Diagramm bestimmt werden.

2.3.7 Verfahren zur Messdurchführung mit dem Tews Elektronik MW 1150

Alle Versuche zur Mikrowellenresonanz wurden in diesem Projekt mit dem Messgerät *Tews Elektronik MW 1150* durchgeführt. In dem Messgerät ist der Sensor (Resonator) des Modells *SLE-10B* mit einem angegebenen Arbeitsbereich von 0 % - 15 % und einer *mittleren* Empfindlichkeit eingebaut. Das Messgerät kann Messwerte im Temperaturbereich von 0 °C bis 40 °C liefern. Die Messkammer hat ein Volumen von 5 ml und eine Öffnung mit dem Durchmesser von 10 mm. Das Messgefäß ist ein farbloses Kunststoff-Probenrohr mit einer Länge von 7,5 cm und einem Innendurchmesser von 1 cm. Die blaue Aufsteckkappe ist ebenfalls aus Kunststoff.

Für Feuchtemessungen wird der **Messmodus** ausgewählt. Bei Kalibriermessungen wird **Kalibriermodus 25 Cal** über die Tastaturanzeige ausgewählt. Um eine Vergleichbarkeit und Objektivität für die Messdurchführungen innerhalb des Projektes zu erhöhen wird hierfür ein Methodenrahmen festgelegt:

1. Das Probenrohr wird in einem Reagenzständer platziert oder mit einem Laborstativ fixiert.
2. Der Kunststofftrichter wird mit einer Klammer und einem Laborstativ über dem Probenrohr fixiert. Die Öffnung des Trichters sollte etwa so groß wie der Durchmesser des Probenrohrs sein, aber nur minimal in das Probenrohr reinragen.
3. Das Referenzmaterial wird über den Kunststofftrichter in das Probenrohr eingerieselt.
4. Die Kappe wird möglichst ohne Berührung auf das Probenrohr aufgesteckt. Das Probenrohr sollte ohne große Erschütterung zum Messgerät transportiert werden.
5. Eine Leermessung wird mit einem unbefüllten Probenrohr durchgeführt
6. Das befüllte Probenrohr wird in die Messkammer platziert und gemessen
7. Platzierung in die Messkammer
8. Der Leerabgleich wird für alle Messungen mit einem identischen (unbeschädigten) Probenrohr durchgeführt.

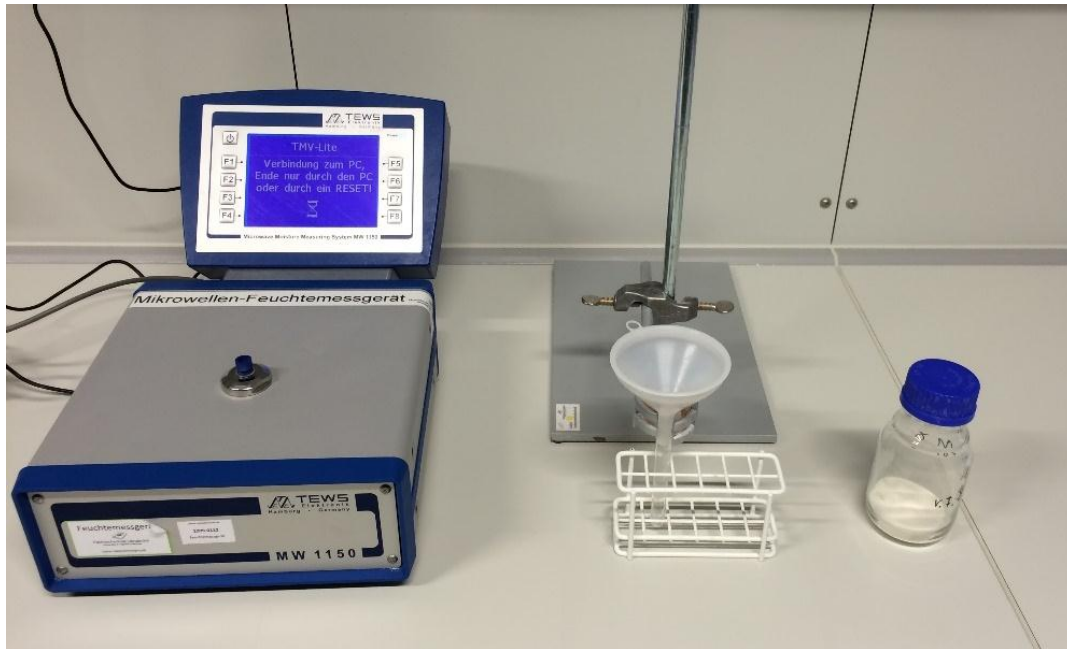


Abbildung 14: Messeinrichtung zur Untersuchungen für das Mikrowellenresonanzverfahren

2.4 Validierungsparameter zur Auswertung der Genauigkeit

Messgeräte oder Messmethoden sind immer mit Schwankungen verbunden und können aus unterschiedlichen Ursachen herrühren. Oft herrscht Unkenntnis über die Größe und Einordnung dieser Messabweichungen. Mit einer Validierung soll beurteilt werden, ob in diesem Fall eine Methode für die Wassergehaltbestimmung eines pulverförmigen Lebensmittels geeignet ist oder nicht. Dieses kann anhand verschiedener Validierungsparametern ermittelt und bewertet werden. Es können (statistische) Kenngrößen und Tests herangezogen werden, welche eine Einordnung ermöglichen sollen. Die Validierungsparameter sind sehr vielfältig und umfassen verschiedene Anwendungsgebiete. Der Umfang einer solchen Durchführung ist unterschiedlich festgelegt. Die Ermittlung all dieser Parameter kann sehr aufwändig sein und kann in der Industrie hohe Kosten verursachen.

2.4.1 Darstellung von Präzision und Richtigkeit

Im Rahmen des Projektes steht die **Genauigkeit (engl. *accuracy*)** im Vordergrund, die zu einer der wichtigsten Parametern gehört. Sie setzt sich zusammen aus der „**Präzision (engl. *precision*)**“ und „**Richtigkeit (engl. *trueness*)**“. Dabei werden die Parameter unter Wiederholbedingungen (engl. *repeatability conditions*) gewonnen. Die Messungen unter Wiederholbedingungen werden mit demselben Verfahren, am identischem Objekt, mit gleichen Geräten (und Zubehör), dem selben Benutzer, im

selben Raum und innerhalb kurzer Zeitabstände durchgeführt (GRAEBIG 2010). Parallel werden Einflussgrößen festgestellt. Unter Einflussgrößen werden Größen verstanden, welche nicht direkt Gegenstand sind, allerdings die Messgröße (in diesem Fall % (m/m) (Feuchte) beeinflussen (ISO 1995).

Präzision (engl. *precision*)

Die Präzision bzw. Wiederholpräzision (engl. *repeatability*) ist ein Maß für die zufällige Streuung von Messwerten um einen Mittelwert (KROMIDAS 2011). Nach (KROMIDAS 2011) kann zudem zwischen der Messpräzision und der Methodenpräzision unterschieden werden. Die Schwankungen, welche durch das Messgerät verursacht werden, können durch die Messpräzision ausgedrückt werden. Eine Ursache für Schwankungen sind beispielsweise Rauschen und Schwankungen durch verschiedene Empfindlichkeiten des Sensors. Dagegen ist die Methodenpräzision ein Maß für die Schwankungen der Messwerte über alle Schritte der Methode, also in dem vorliegenden Projekt die Probenbefüllung (KROMIDAS 2011). Die Präzision liefert damit Auskunft über die Zufallsabweichung.

Richtigkeit (engl. *trueness*)

Die Richtigkeit drückt den Grad der Übereinstimmung zwischen den ermittelten Mittelwert (Ist-Wert) mit dem als richtig anerkannten Wert (*richtiger Wert*). Da der *wahre Wert* (engl. *true value*) unbekannt ist, kann der mittels Trockenschrank ermittelte Wert, der als Bezugswert dienen, und als „*richtiger Wert*“ bezeichnet werden (ISO 2002). Die Differenz dieser beiden Werte wird auch als systematische Fehler (engl. *bias*) oder *festgestellte systematische Messabweichung* bezeichnet und in absoluten Zahlen angegeben (KROMIDAS 2011).

Die Präzision und die Richtigkeit können in Bezug auf Messungen wie in Abbildung 15 dargestellt werden. Die Zufallsabweichung ist durch die Präzision und die Richtigkeit durch die systematische Abweichung charakterisiert.

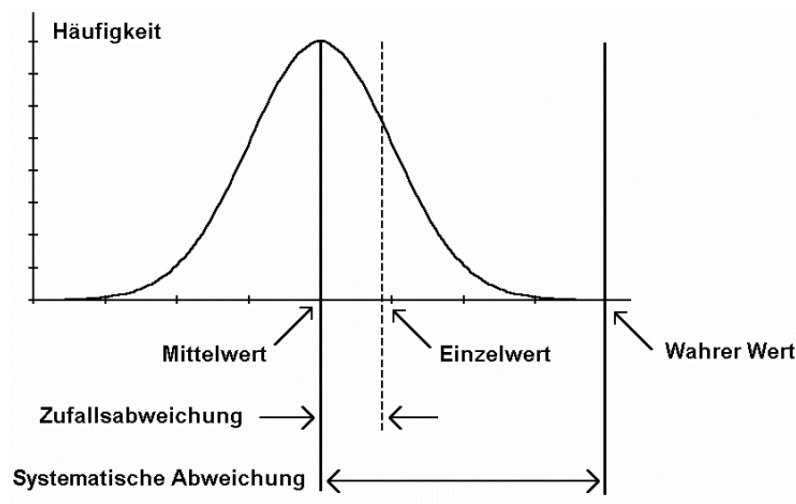
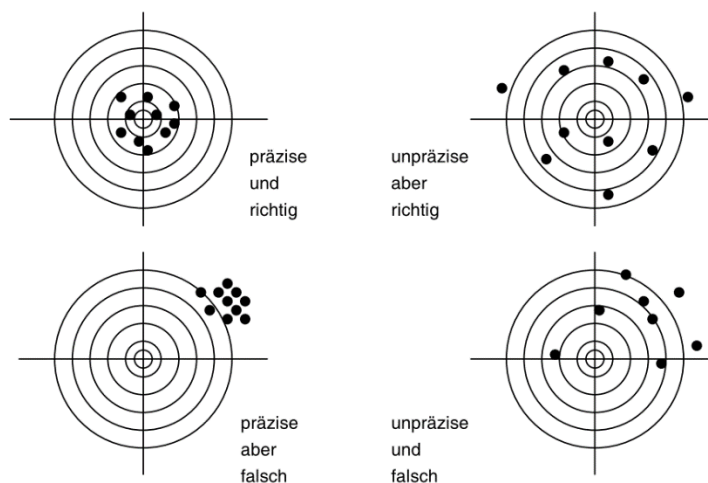


Abbildung 15: Messwerte bei Auftreten von zufälligen und systematischen Abweichungen (HÄSSELBARTH 2004)

In der Genauigkeit können dabei unterschiedliche Fälle auftreten. Das nachfolgende Zielscheibenmodell stellt diese Fälle dar, wobei die Mitte der Zielscheibe der wahre Wert bzw. der als richtig anerkannte Wert ist.



Zielscheibenmodell zur Darstellung der Begriffe Richtigkeit und Präzision. Das Zentrum der Scheibe symbolisiert den (unbekannten) wahren Wert.

Abbildung 16: Zielscheibenmodell zur Darstellung der Präzision und Richtigkeit (HÄSSELBARTH 2004)

2.4.2 Statistische Tests und Verfahrensgrößen

Zur Beurteilung der Präzision und Richtigkeit werden verschiedene Tests und Verfahrensgrößen genutzt. Nachfolgend werden diese statistische Hilfsmittel erklärt und die mathematische Grundlage dargestellt.

Prüfung auf Normalverteilung nach David

Vor der Bewertung der Verfahrensgrößen werden die Messwerte auf eine Normalverteilung und Ausreißer untersucht. Die Prüfung auf eine Normalverteilung ermittelt, ob Werte aus einer repräsentativen Probe stammen, also einer Normalverteilung folgen (KROMIDAS 2011). Sie wird sowohl für die Präzision als auch Richtigkeit angewendet. Eine Normalverteilung ist insbesondere bei Vergleichen mit anderen Kenngrößen eine wichtige Voraussetzung und unterstreicht die Aussagekraft. Diese kann mit Hilfe des David-Tests überprüft werden, bei der die Differenz vom größten beobachteten Wert und kleinsten beobachteten Wert durch die Wiederholstandardabweichung dividiert wird.

$$PG = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{s_r}$$

Mit

x_{\max}	Größter Wert in der Messwertreihe
x_{\min}	Kleinsten Wert in der Messwertreihe
s_r	Wiederholstandardabweichung

Die errechnete Prüfgröße PG ist spezifisch für die Messwertreihe und wird mit der statistischen Tabelle nach David mit den Grenzwerten (auch Schranken genannt) verglichen. Für den Stichprobenumfang n und einer Wahrscheinlichkeit von $P = 99\%$ werden aus der Tabelle die Werte der unteren Schranke g_u und oberen Schranke g_o entnommen. Befindet sich die errechnete Prüfgröße innerhalb der Grenzen mit $g_u \leq PG \leq g_o$, dann kann keine Abweichung von der Normalverteilung nachgewiesen und deshalb eine Normalverteilung angenommen werden. Dieser Fall ist bei der Anwendung des t -Test vorausgesetzt (siehe „Richtigkeit“). Wird dagegen $PG \leq g_u$ oder $PG \geq g_o$ festgestellt, kann keine Normalverteilung angenommen werden. In diesem Fall kann eine genauere Ursachenforschung und ggf. eine erneute

Durchführung der Messreihe erfolgen, sofern eine Normalverteilung für den jeweiligen Tests zwingend ist. Andernfalls kann auf andere Tests ausgewichen werden.

Ausreißer-Test nach Grubbs

Der Ausreißer-Test wird durchgeführt, um zu überprüfen, ob ein stark abweichender Wert innerhalb einer Messreihe ein zufälliger Fehler (Präzision) ist oder bei einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit ein Ausreißer, also mit den übrigen Werten, nicht vereinbar ist (ISO 2002). Durch die Überprüfung wird die Zuverlässigkeit der Daten erhöht. Mögliche Gründe für einen Ausreißer können Schreib- oder Rechenfehler oder Fehler in der Durchführung sein. In diesem Fall kann der Ausreißer durch den Mittelwert von 3 neuen Werten ersetzt (KROMIDAS 2011) oder die Messung neu durchgeführt werden. Die Prüfung auf Ausreißer erfolgt mit dem Grubbs-Test. In der vorliegenden Arbeit wurde ein zweiseitiger Test durchgeführt. Der Grubbs-Test wurde auf den kleinsten und größten ausreißerverdächtigen Wert angewandt.

$$Q = \frac{|x_1 - \bar{x}|}{s_r}$$

Mit

x_1	Ausreißerverdächtiger Wert
\bar{x}	Mittelwert
s_r	Wiederholstandardabweichung

Die Größe Q wird mit der kritischen Q_{tab} aus der Grubbs-Tabelle für die Stichprobe n bei dem üblichen Signifikanzniveau von $P = 95 \%$ verglichen. Ist die errechnete Größe $Q \leq Q_{tab}$, kann kein Ausreißer nachgewiesen werden, wogegen bei Feststellung von $Q \geq Q_{tab}$ der Wert als ein Ausreißer behandelt werden muss.

Variationskoeffizient

Die statistische Größe der Präzision ist die Standardabweichung s (Wiederholstandardabweichung s_r) und der Variationskoeffizient V_k (relative Wiederholstandardabweichung). Da der Variationskoeffizient nicht von der Einheit

der Messgröße abhängt, kann dieser mit anderen zulässigen bekannten Grenzwerten verglichen werden. Die Grenzwerte werden im Diskussionsteil für eine Bewertung herangezogen. Zunächst werden die Standardabweichung und anschließend der Variationskoeffizient berechnet. Es gilt

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

und

$$V_k = \frac{s_r}{\bar{x}} \cdot 100 \%$$

mit

x_i	Einzelwert
\bar{x}	Mittelwert
n	Anzahl der Messungen
s_r	Wiederholstandardabweichung
V_k	Wiederholvarianzkoeffizient (relative Standardabweichung)

Trendtest nach Neumann

Es ist möglich die gewonnenen Daten auf steigende oder fallende Messwerte im zeitlichen Verlauf innerhalb der Präzision festzustellen (KROMIDAS 2011). Die Identifikation solcher Trends kann insbesondere bei der Fehleranalyse auf eine Einflussgröße oder auf einer nicht optimalen Wahl der Vorgehensweise deuten. Ein steigender Trend kann beispielsweise auf eine Zunahme von Feuchtigkeit durch das Pulver oder möglicherweise Temperaturänderungen im zeitlichen Verlauf hinweisen. Für die Errechnung werden deshalb die Messwerte in chronologischer Reihenfolge eingesetzt. Die Berechnung erfolgt mit folgender Gleichung:

$$W = \frac{1}{(n-1)s^2} \sum_{i=1}^{n-1} (x_i - x_{i+1})^2$$

Mit

n	Anzahl der Messwerte
x_i, x_{i+1}	Messwerte, nach ihrer chronologischen Reihenfolge geordnet
s	Standardabweichung

Nach derselben Vorgehensweise wird auch die Größe W mit einem Tabellenwert bei einem Signifikanzniveau von $P = 95 \%$ verglichen. Ist der Tabellenwert $W_{tab} \leq W$, dann kann mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% ein Trend nicht nachgewiesen werden, dagegen muss bei $W_{tab} \geq W$ von einem Trend in den Messwerten ausgegangen werden.

Wiederholgrenze

Die Wiederholgrenze wird bei Messdurchführungen für Methoden angegeben. Sie gibt die erlaubte Differenz an, welche zwischen zwei Ergebnissen bei einer Doppelbestimmung nicht überschritten werden darf (KROMIDAS 2011). Sie kann damit einen Richtwert für Durchführungen in der Praxis liefern. Der empirisch ermittelte Zahlenwert liegt bei einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95 \%$ bei $f = 1,96$. Die Wiederholgrenze r ist definiert als

$$r = f \cdot \sqrt{2s}$$

mit

s	Standardabweichung
f	empirisch ermittelter Zahlenwert

Sollwert- t -Test

Die statistische Auswertung der Richtigkeit kann durch einen Soll/Ist-Vergleich mittels (Sollwert-) t -Test erfolgen, welcher häufig angewendet wird. Für diesen Test wird eine Normalverteilung vorausgesetzt. Dazu werden der Ist-Wert (Mikrowellenresonanz) und dessen Standardabweichung ermittelt und anschließend überprüft, ob dieser Wert sich von dem als richtig anerkannten Wert (Referenzfeuchte des

Referenzmaterials) signifikant unterscheidet. Dieses wird mit folgender Gleichung überprüft:

$$t_{gef} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \sqrt{n}$$

mit

\bar{x}	ermittelter Wert
μ	Sollwert (Referenzfeuchte)
$x - \mu = u$	Messunsicherheit, systematische Messabweichung (<i>bias</i>)
s	Standardabweichung
n	Zahl der Wiederholungsmessungen

Durch den errechneten t -Wert wird nun überprüft, ob der Sollwert (Referenzfeuchte des Referenzmaterials) eingehalten wird. Auch in diesem Fall wird der errechnete Wert mit einer statistischen t -Tabelle verglichen. Ergibt sich für den errechneten Wert $t_{gef} \geq t_{tab}$, liegt ein signifikanter Unterschied zwischen dem Mittelwert und dem Sollwert vor.

3. Material und Methoden

Im Folgenden werden die verwendeten Materialien und Methoden dargestellt. Im Methodenteil wird insbesondere auf die Vorgehensweise der verschiedenen Teilversuche eingegangen. Für die Untersuchung waren zeitintensive Vorbereitungsschritte notwendig, welche einzeln im Diagramm veranschaulicht werden.

3.1 Material

In der nachfolgenden Tabelle sind die Geräte aufgeführt, die bei der Durchführung der Untersuchungen für die Bachelorarbeit verwendet wurden. Neben den Herstellerangaben ist auch die Bezeichnung, und sofern vorhanden, die Messunsicherheit angegeben.

Tabelle 1: Liste der verwendeten Geräte

Gerät	Hersteller	Bezeichnung/Modell	Unsicherheit
Feuchtemessgerät	Tews Elektronik	MW 1150-SLE-10B	k.A.
Thermowaage	TA Instruments	TGA 2950 Hi-Res	1,0E-06
Wärmestrom-Kalorimeter	TA Instruments	DSC-Q20	$\pm 0,05 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Analysewaage	Kern	ABS-840	0,0001 g
Trockenschrank	Binder	FD-53	$\pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Klimaschrank	Binder	KBF-720	$\pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Trockenschrank	Coca Cola	MiniFridge 25 l	k.A.

3.1.2 Substanzen

Für die Untersuchungen genutzte Substanzen werden in Tabelle 2 aufgelistet. Dieses wurden genutzt um Referenzmaterialien für die Untersuchungen herzustellen.

Tabelle 2: In der Untersuchung verwendete Substanzen

Hersteller	Produkt	Substanzbezeichnung
Hermann Kröner GmbH	FOODSTAR	Weizenstärke
DMK Deutsches Milchkontor GmbH	Sprüh-Magermilchpulver Standard	Magermilchpulver
OVOBEST Eiprodukte GmbH & Co. KG	OVOBEST Hühnereiweißpulver	Hühnereiweißpulver

Die **Weizenstärke** ist eine heißquellende Stärke mit guter Viskosität. Es ist ein Pulver mit arteigenem Geruch/Geschmack und hat eine weiße Farbe. Es wird als Zutat zur Verwendung durch die weiterverarbeitende (Backwaren-)Industrie genutzt. Das **Magermilchpulver** ist ein pulverförmig, weißlich bis cremefarben. Es ist für die Verwendung zur Weiterverarbeitung im Handwerk oder in der Industrie als Rohstoff oder Zutat bestimmt. Das verwendete **Hühnereiweißpulver** ist entzuckertes, sprühgetrocknetes und pasteurisiertes Eiklar. Es dient primär als anteilige Zutat in Lebensmitteln.

3.1.3 Laborhilfsmittel

Für die Durchführungen waren diverse Laborhilfsmittel notwendig, die nachfolgend aufgelistet werden:

Tabelle 3: Materialliste der genutzten (Labor-)Hilfsmittel

Hilfsmittel	Hersteller	Beschreibung/Bemerkung
Laborstativ	k.A.	Einschließlich Bürettenklammer
Handschuhe	VWR	Latex-Handschuhe (für Lebensmittelkontakt)
Glasbrett	Handelsmarke	39,5 cm x 28,5 cm
Probenrohr	Tews Elektronik	farblos, Kunststoff mit Kappe
Pinzel	k.A.	Material aus Kunststoff
Messzylinder	Duran	10ml
Laborflasche	Duran	250
Laborflasche	Duran	500ml
Sieb	WMF	Haushaltssieb
Wägegefäß	k.A.	Aluminium, Durchmesser 9 cm
Trichter	VWR	Kunststoff, Durchmesser 6 cm
Reagenzhalter	VWR	Edelstahl/beschichtet
Laborspaten	k.A.	Edelstahl

Exsikkator	k.A.	Kunststoff
Silica-Gel	k.A.	Feuchte-Indikator: Milchig-Trüb
Messbecher	VWR	250ml
Petrischale	VWR	Durchmesser 9 cm
Referenzgewicht	K. Jehn	200g
Chemikalie	VWR	Kaliumacetat

Im Zuge der Untersuchungen wurden weiterhin unterschiedliche Softwares genutzt. Folgende Tabelle stellt eine Übersicht über diese Softwares dar.

Tabelle 4: Liste über die genutzte Software in den Untersuchungen

Programm	Version	Anbieter	Funktion
TMV-Lite	1.1.3.7	Tews Elektronik	Steuerung/Auswertung
Excel	2013	Microsoft	Auswertung
Universal Analysis	4.5 A	TA Instruments	Auswertung
Thermal Advantage	V2.0	TA Instruments	Steuerung

3.2 Methoden

3.2.1 Versuchsaufbau und Probenvorbereitung

Die Untersuchungen wurden im Labor der Lebensmittelphysik im Institut Lebensmittelwissenschaften der Hochschule Osnabrück an der Fakultät für Agrarwissenschaften und Landschaftsarchitektur durchgeführt. Die Raumtemperaturen während der Messungen lagen zwischen 20 und 25 °C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 42%. Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Lichtverhältnissen zwischen 09.00 Uhr und 18.00 Uhr durchgeführt.

Um die praktische Umsetzung und die anschließende Erläuterung zu vereinfachen werden folgende Bereiche des Wassergehalts definiert: 1 % bis 4,5 % „niedrig“, 4 % bis 9 % „mittel“ und 9 %-15 % „hoch“.

Die Referenzmaterialien wurden in einem dunklen Lebensmittelager in Schottflaschen mit Schraubverschluss und einem Volumen von 250 bis 500 ml bei einer Raumtemperatur zwischen 20 °C – 24 °C gelagert. Diese wurden lediglich nur zur Untersuchungen aus dem Lebensmittelager entnommen. Vor jeder Messreihe wurden alle benutzten Waagen mit Referenzgewichten kalibriert. Die Laborflaschen

wurden mit einem permanenten Marker mit jeweils dem Anfangsbuchstaben des Produktes und einer Nummerierung beschriftet. Um die Übertragung von Feuchtigkeit oder Körperwärme zu vermeiden, wurden bei allen Abläufen für den Lebensmittelkontakt geeignete Latexhandschuhe benutzt.

Zur Durchführung der Untersuchungen zur Genauigkeit und messbestimmender Einflussgrößen müssen vorerst vorbereitende Maßnahmen getroffen werden. Dazu gehört unter anderem die Herstellung von Referenzmaterialien mit denen eine Kalibrierung erstellt wird.

Die Referenzfeuchte wurde mittels Trockenschrank ermittelt. Anschließend wurde ein Verdichtungstest mit den hergestellten Referenzmaterialien anhand der Software TMV-Lite durchgeführt. Ferner wurden die Messungen zur Genauigkeit durchgeführt, die in die Präzision und Richtigkeit unterteilt wird. Parallel wurde die Untersuchung zu den Einflussgrößen durchgeführt.

Des Weiteren wurde die Genauigkeit der Methode anhand von Weizenstärke durchgeführt. Die Einflussgrößen wurden durch Weizenstärke, Magermilchpulver und Hühnereiweißpulver untersucht. Der Arbeitsbereich lag bei einer Feuchte von ca. 1 % bis 14,5 %.

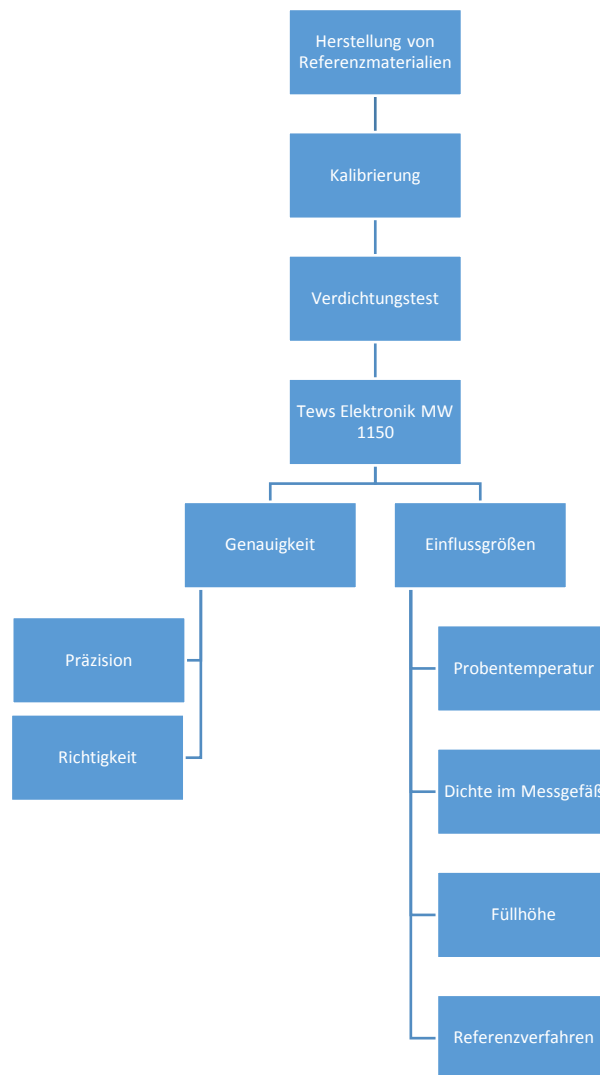


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus und Ablauf der Untersuchungen

3.2.2 Herstellung des Referenzmaterials

Für die Kalibrierungen wurden mindestens 8 Referenzmaterialien herangezogen. Daraus ergaben sich insgesamt 24 Referenzmaterialien (3 Produkte). Zur Untersuchung der Genauigkeit mussten weitere 8 Referenzmaterialien der Weizenstärke zur Verifizierung vorbereitet werden. Weitere Referenzmaterialien waren für die Einflussgrößen notwendig. Hierfür wurden für das Magermilchpulver und Hühnereiweißpulver 3 weitere Referenzmaterialien hergestellt. Dem entsprechend wurden also insgesamt 38 Referenzmaterialien mit jeweils einer individuellen Feuchte vorbereitet.

Innerhalb der Vorversuche wurden drei verschiedene Verfahren zur Herstellung der Referenzmaterialien in Betracht gezogen. Darunter waren die Verwendung von

Feuchtestandards, die Befeuchtung mittels Klimaschrank und die Befeuchtung mittels Nasstüchern im Exsikkator. Für eine näherungsweise zielgerichtete Befeuchtung wurden die produktspezifischen Sorptionsisothermen herangezogen. Es sollten Referenzmaterialien in einem Feuchtebereich von ca. 1 % bis 14,5 % hergestellt werden. Beispielhaft wurde der Vorversuch anhand des Magermilchpulvers durchgeführt.

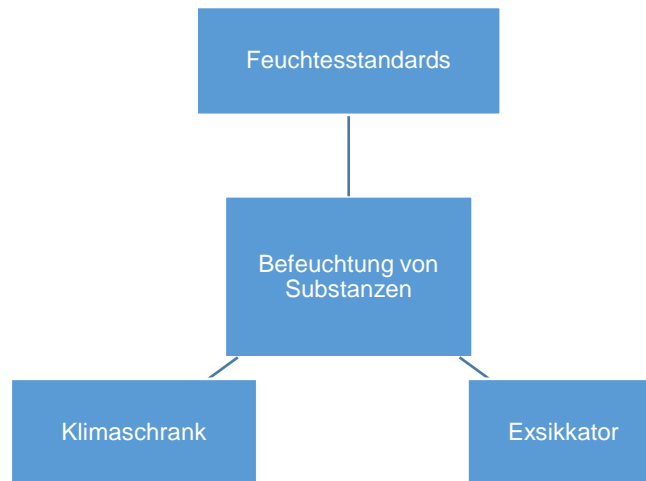


Abbildung 18: Methoden zur Befeuchtung von (Lebensmittel) Substanzen

Im ersten Verfahren wurde auf Feuchtestandards zurückgegriffen. Dazu wurde eine Magermilchpulver Probe von 1,5 g in eine Petrischale gewogen. Parallel wurde eine gesättigte Kaliumacetat-Lösung hergestellt. Die Probe und das Wägegläschen wurden in einen luftdicht verschließbaren Eimer für 3 Tage bei ca. 20 °C – 25 °C gelagert und anschließend in eine Schottfalsche überführt.

Für die Befeuchtung mittels Klimaschrank wurde Magermilchpulver mit Hilfe eines Siebes, mit einer sehr dünnen Schichtdicke über die glatte Fläche eines Glasbrettes verteilt. Diese wurde anschließend im Klimaschrank bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 35 % für 10 min gelagert. Die befeuchtete Substanz wurde anschließend vorsichtig mit einem Kunststoffpinsel in eine verschließbare Laborflasche, mit Hilfe eines Trichters, überführt. Die relative Luftfeuchtigkeit wurde entsprechend der benötigten Wassergehalte unter Zuhilfenahme von Sorptionsisothermen (siehe Anhang C) eingestellt.

Für die Befeuchtung im Exsikkator wurde ebenfalls eine Magermilchpulver-Probe von 1,5 g in eine Glas-Petrischale mit einem Durchmesser von 9 cm eingewogen. Anschließend wurden Papiertücher mit 40°C warmen Wasser durchgefeuchtet und über einen Zeitraum von 1 bis 30 min in einem Exsikkator gemeinsam gelagert. Es wurde stets darauf geachtet, dass die Tücher keinen direkten Kontakt mit der Probe hatten.

Die Referenzmaterialien, welche eine geringe Feuchte als die der Standard-Feuchte hatten, wurden unter kontrollierten Bedingungen bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Das Referenzmaterial wurde dazu auf Glasbrettern mit Hilfe eines Siebes und einer dünnen Schichtdicke verteilt und bei einer Temperatur von 60 °C für eine Dauer zwischen 1 – 60 min (je nach Feuchteniveau) getrocknet.

3.2.3 Bestimmung der Referenzfeuchte mit dem Trockenschrankverfahren

Die Feuchte der Referenzmaterialien wurde mit der Trockenschrankmethode ermittelt. Es wurde mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Der generelle Ablauf der Messdurchführung ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Substanzen wurden in einer hermetischen Laborflasche gelagert. Vor der Probenahme wurde die Substanz geschüttelt. Die Einwaage wurde mit Substanzen, die einen höheren Wassergehalt aufwiesen, begonnen. Es wurden mit einem Deckel verschließbare Aluminium-Wägegefäße benutzt. Der Deckel wurde während der Trocknung abgenommen.

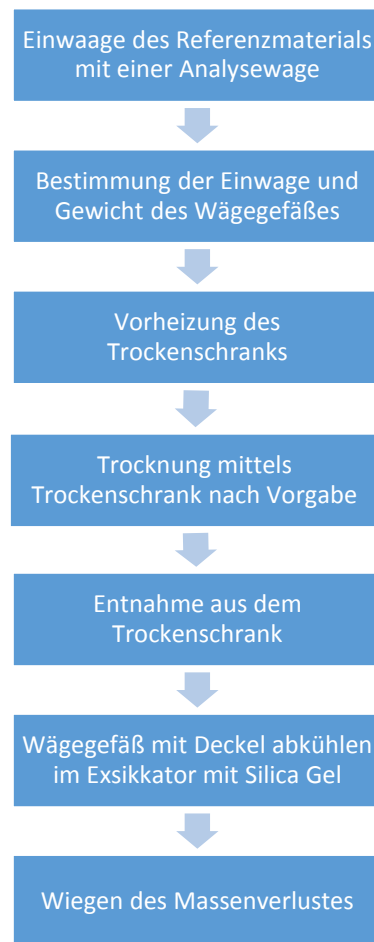


Abbildung 19: Fließdiagramm für die Bestimmung der Referenzfeuchte mittels Trockenschrank

Für die Berechnung des Wassergehaltes bzw. der Feuchte wurde die Formel in Kapitel 2.2.2 eingesetzt. Die Messungen wurden entsprechend den Vorgaben (sofern vorhanden), für Weizenstärke (ISO 1996), Magermilchpulver (IDF 1993) und Hühnereiweißpulver (MATISSEK ET AL. 2014) durchgeführt und folgende angegebene Temperatur-Zeit-Bedingungen angewendet:

Tabelle 5: Trocknungsbedingungen für die Feuchte-Bestimmung mittels Trockenschrank für Weizenstärke, Magermilchpulver und Hühnereiweißpulver

Substanz	Einwaage in g	Trocknungstemperatur in °C	Abbruchkriterium in min
Weizenstärke	$5 \pm 0,25$	130	90
Magermilchpulver	$2 \pm 0,3$	102	102 (bis zur Massenkonstanz)
Hühnereiweißpulver	$2 \pm 0,5$	105	120

3.2.4 Untersuchungen zum Wassergehalt mittels Thermogravimetrie-Analyse und Wärmestrom-Kalorimetrie

Mittels einer kombinierten Anwendung der Thermowaage und des Wärmestrom-Kalorimeters soll die Temperatur bestimmt werden, bei der eine Wasserverdampfung endet und Zersetzungsreaktionen stattfinden. Dazu wurde jeweils eine Probe (Standardfeuchte) der Weizenstärke, des Magermilchpulvers und des Hühnereiweißpulvers einer TGA und DSC Messung unterzogen, bei der sie mit einem identischen Temperaturprogramm und einer Heizrate von 5 °C/min auf 250 °C erhitzt wurde.

Für die TGA-Messung wurde eine Probe von 10 mg \pm 2 mg auf den Aluminium-Tiegel eingewogen. Jeder einzelne Tiegel wurde tariert und der Wert in der Steuerungssoftware *Thermal Advantage* abgespeichert. Bis zum Start der Messung ist der Tiegel einschließlich der Probe auf der Probenplattform der Atmosphäre ausgesetzt. Die Messung wurde mit dem oben genannten Temperaturprogramm über die Steuerungssoftware gestartet.

Die DSC-Messung wurde mit einer Probe von 2 mg \pm 0,2 mg durchgeführt. Nach Einwiegen der Probe wurde über den Tiegel ein Deckel mit einer Tiegelpresse eingestampft. Ein Tiegel ohne Probe (ebenfalls gepresst) dient als Referenz für das Messgerät. Das Referenzmaterial wurde im Messkopf platziert und mit der Steuerungssoftware *Thermal Advantage* gestartet.

Die Kurvenaufzeichnungen der TGA und DSC Messungen werden zur Veranschaulichung anhand der Software *Universal Analysis* überlagert dargestellt. Darin wurden folgende Punkte markiert:

1. Die Temperatur im Minimum der ersten Ableitung der Massenverlust-Kurve aus der TGA-Messung
2. Näherungsweise das Ende des endothermen Peaks (Peak-Minimum) aus der DSC-Messung
3. Der Beginn ausgeprägter exothermer Reaktionen, sofern vor der Temperatur des Minimums der ersten Ableitung der Massenverlust-Kurve (Abbruchkriterium)

3.2.5 Erstellen einer produktspezifischen Kalibrierung

Für eine Kalibrierung werden mindestens 8 Referenzmaterialien pro Pulver herangezogen. Die hergestellten Referenzmaterialien werden, im *Cal/25*-Modus mit einer 10-fach-Bestimmung gemessen. Die Referenzwerte werden mit der Trockenschrank-Methode ermittelt und anschließend mit Hilfe der Software den $F(\Psi)$ -Werten im Messgerät zugeordnet.

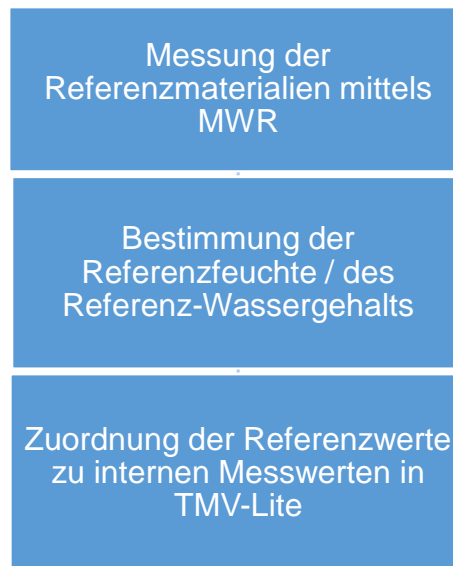


Abbildung 20: Ablauf zur Erstellung einer Kalibrierung für die Mikrowellenresonanz

3.2.6 Untersuchung von Einflussgrößen

Für die Untersuchung der Einflussgrößen wurde Weizenstärke, Magermilchpulver und Hühnereiweißpulver verwendet. Das Probenrohr wurde nur an der Kappe berührt, um eine Übertragung von Feuchtigkeit oder Wärme zu vermeiden. Um Fehler durch Inhomogenität der Referenzmaterialien zu minimieren, wurden innerhalb einer Einflussgröße-Untersuchung die identischen Proben verwendet.

Probentemperatur

Die Referenzmaterialien wurden für 15 min im Trockenschrank bei Temperaturen von 10°C, 23°C und 35°C temperiert und anschließend mittels 6-Fach-Bestimmung gemessen. Je Pulver wurden drei aus dem niedrigen, mittleren und hohen Wassergehalt-Bereich ausgewählt. Das Messergebnis der Referenzmaterialien bei 10°C wurde jeweils als Vergleichswert definiert. Die Messobjekte wurden vor dem temperieren immer auf Raumtemperatur abgekühlt.

Dichte

Je Pulver wurden drei verschiedene Feuchteniveaus ausgewählt. Die Referenzmaterialien wurden in das Probenrohr gefüllt. Das befüllte Probenrohr wurde anschließend in Summe 1, 5 und 10-mal mit der Hand aufgeklopft bzw. verdichtet. Der Vergleichswert ist der Wert bei 1-facher Aufklopfung. Das Probenrohr wurde nur an der Kappe berührt. Nach jeder Aufklopfung wurde die Probe ohne erneute Erschütterung gemessen und der Messwert dokumentiert. Es wurde darauf geachtet, dass in der Messkammer ausreichend des Referenzmaterials vorhanden war. Die jeweilige Rütteldichte für jede einzelne Probe wurde mit Hilfe eines Messzylinders ($V = 10 \text{ ml}$) näherungsweise bestimmt. Der Messzylinder wurde auf eine Höhe von 4 ml mit der jeweiligen Probe aufgefüllt und die Masse dokumentiert. Anschließend wurde mit der identischen Aufklopf-Anzahl die Substanz verdichtet und das Volumen abgelesen.

Füllhöhe

Aus jedem Pulver wurden drei verschiedene Feuchteniveaus untersucht. Das Probenrohr hat eine Länge von 7,5 cm (100 %). Die Füllhöhen von 80 % (6 cm), 50 % (3,75 cm), 40 % (3 cm) und 20 % (1,5 cm) wurden auf dem Probenrohr markiert. Das Probenrohr wurde zu Beginn auf eine Höhe von 100 % befüllt und gemessen. Anschließend wurde die Probe verringert, indem aus dem Messgefäß mit einem Spaten vorsichtig (ohne Verdichtungen) das Referenzmaterial entnommen wurde. Die Füllhöhe wurde auf 80 %, 50 % und 40 % und 20 % reduziert. Nach jeder Änderung der Füllhöhe wurde das Referenzmaterial möglichst ohne Erschütterungen mit einer 10-fach-Bestimmung gemessen.

Referenzverfahren

Der Massenverlust von drei verschiedenen Proben aus jedem Referenzmaterial wurde mittels der Thermogravimetrie-Analyse untersucht. Dabei wurden die Temperaturprogramme angewendet, welche aus den Vorversuchen hervorgehen. Die Massenverluste für die Untersuchungen wurden durch die Differenz der Einwaage und dem Endgewicht nach der Trocknung ermittelt. Als Endpunkt wurde das Gewicht nach Ende des Trocknungsschrittes ausgewählt. Im Vordergrund der Auswertung steht die Differenz zwischen dem gemessenen Massenverlust mittels Trockenschrank (nach Vorgabe) und der mittels TGA ermittelten Massenverluste.

3.2.7 Genauigkeit des Mikrowellenresonanzverfahrens

Präzision und Richtigkeit

Für die Beurteilung der Messpräzision wurde das Probenrohr mit der Weizenstärke befüllt und das Referenzmaterial anschließend unter Wiederholbedingungen mit einer 10-Fach-Bestimmung gemessen. Das Probenrohr wurde zwischen den Messungen nicht neu befüllt. Im Gegensatz zur Messpräzision wurde bei der Messdurchführung der Methodenpräzision nach jeder Messung das Probenrohr erneut befüllt und anschließend mit einer 10-Fach-Bestimmung gemessen. Die Daten für die Überprüfung der Richtigkeit wurden auf Grundlage der letzteren Messwerte mit einer Stichprobe aus der gleichen Grundgesamtheit der zu vergleichenden Methode gewonnen.

Die Referenzmaterialien zur Bestimmung der Referenzfeuchte wurden aus der gleichen Grundgesamtheit entnommen wie die der Mikrowellenresonanz-Methode. Sie wurde nach der Vorgabe in ISO 1666:1993 anhand der Trockenschrank-Referenzmethode für die Weizenstärke mit einer Doppelbestimmung durchgeführt. Die statistische Auswertung erfolgte entsprechend der im Kapitel 2.4 dargestellten Vorgehensweise.

4. Ergebnisse

Im ersten Teil werden die Ergebnisse zur Methode und zur Herstellung der Referenzmaterialien und der Auswahl eines geeigneten Trocknungsprogramms mittels TGA präsentiert. Anschließend wird auf die Analyseergebnisse zur Genauigkeit und zu den Einflussgrößen eingegangen, die mit der zugrunde liegenden Kalibrierung gewonnen wurden. Die Genauigkeit wird unter anderem mit statistischen Methoden ausgewertet. An ausgewählten Stellen werden neben den absoluten Messwerten auch die $F(\psi)$ -Wert herangezogen

4.1 Vorversuche

4.1.1 Vergleich der Methoden zur Herstellung des Referenzmaterials

Für die Herstellung von Referenzmaterialien bzw. der Befeuchtung wurden drei verschiedene Methoden im Rahmen von Vorversuchen durchgeführt. Ziel war es eine geeignete Methode für die vorliegenden Untersuchungen zu ermitteln. Die Zahlen und Beobachtungen in der Tabelle 6: Ergebnisse zur Auswahl der Methoden zur Herstellung von Referenzmaterialien beziehen sich auf eine Messdurchführung.

Bis zur Einstellung der gewünschten relativen Luftfeuchtigkeit hat die Befeuchtung mittels Klimaschrank eine geringe Wartezeit benötigt und gleichzeitig eine hohe Ausbeute im Vergleich zu den anderen Methoden aufgezeigt. Die Temperatur und Luftfeuchtigkeit konnte während der Befeuchtung angepasst werden. Die Einstellung der Luftfeuchtigkeit hat maximal 0,75 h gedauert.

Die Dauer für die Einstellung der gewünschten relativen Feuchtigkeit mit Feuchtestandards hat bis zu 2 Tagen gefordert. Die Methode mit Feuchte-Standards und Exsikkator waren in diesem Versuchsrahmen auf die Fläche von 4 Petrischalen mit $0,00636 \text{ m}^2$ begrenzt. In letzterer Methode konnten die Substanzen schnell befeuchtet werden. Es wurden Verklumpungen der Substanzen festgestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse zur Auswahl der Methoden zur Herstellung von Referenzmaterialien

Methode	Dauer bis zu Einstellung der r.F. (min)	Maximale Fläche (m ²)	Ausbeute (g)	Verklumpungen
Klimaschrank	0,08 - 0,75	0.11257	10 - 25	Nicht beobachtet
Feuchte-standards	1440 - 4320	0.00636	6 - 10	Nicht beobachtet
Exsikkator	0,01 - 0,05	0.00636	6 - 8	Beobachtet

4.1.2 Einstellungen für die Thermogravimetrie Analyse

Referenzmaterialien aus der Weizenstärke, dem Magermilchpulver sowie dem Hühnereiweißpulver wurden bis zu einer Temperatur von 250°C bei einer Heizrate von 5 °C/ min mittels *Thermogravimetrie-Analyse* (TGA) getrocknet und dessen Massenverlust über der Zeit aufgezeichnet. Mit Referenzmaterialien aus der gleichen Grundgesamtheit wurde mittels der *Dynamischen Differenz Kalorimetrie* der Wärmestrom bis zu einer Temperatur von 250° bei einer Heizrate von 5 °C/min gemessen. Das Ziel war es, eine von der Referenzmethode unabhängige optimale isotherme Trocknungstemperatur zu ermitteln.

Die aus den Messungen gewonnen Daten wurden mittels *Universal Analysis* aufbereitet und überlagert. Auf der x-Achse ist die Temperatur zu entnehmen. Während auf der y1-Achse das Gewicht (mg), auf der y2-Achse der Wärmestrom (W/g) und auf der y3-Achse die Ableitung des Massenverlustes (mg/min) dargestellt ist.

Thermische Analyse der Weizenstärke

Die thermische Untersuchung der Weizenstärke ergab, dass der Graph der ersten Ableitung des Massenverlustes bei 50°C ein Maximum erreicht. Bei 130°C fällt die Kurve stetig und hat bei ca. 180,09 °C ein Minimum, bevor bei ca. 190°C die Rate des Massenverlustes eine deutliche Zunahme aufweist (siehe Abbildung 21: Massenverlust und Wärmestrom Aufzeichnung der Weizenstärke mittels TGA-DSC (rote Kurve).

Ein Minimum der Wärmestrom-Kurve ist bei 75°C zu erkennen. Der Wendpunkt in der Kurve des Wärmestroms (blau) wurde bei einer Temperatur von 141,25 °C

beobachtet. Ab 141,85 °C kann kein deutlicher Peak im Wärmestrom und ausgeprägter Massenverlust festgestellt werden. Die Zunahme des Wärmestroms ist ab 180,09 °C minimal.

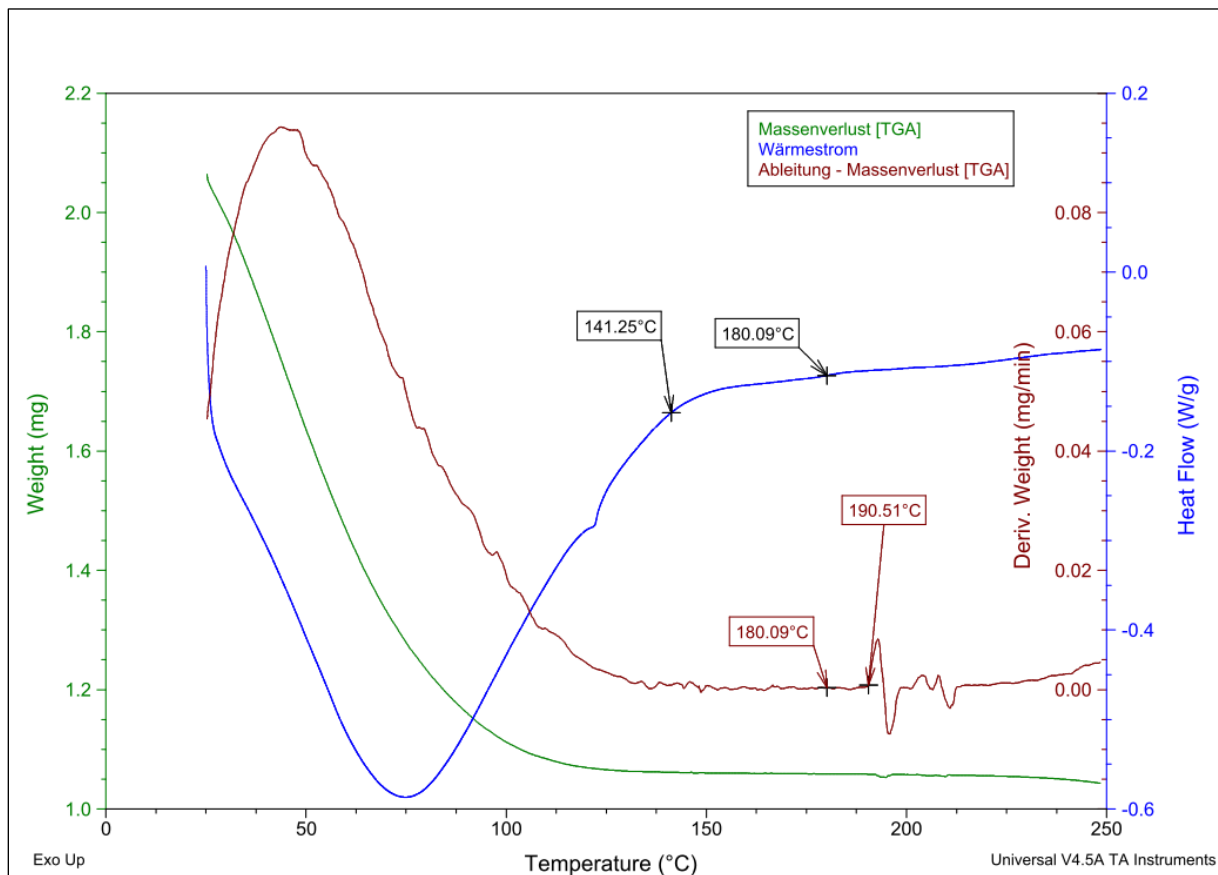


Abbildung 21: Massenverlust und Wärmestrom Aufzeichnung der Weizenstärke mittels TGA-DSC

Thermische Analyse des Magermilchpulvers

In Abbildung 22: Massenverlust und Wärmestrom Aufzeichnung des Magermilchpulvers mittels TGA-DSC sind die thermischen Aufzeichnungen des Magermilchpulvers veranschaulicht. In der Kurve der Massenverlust-Rate sind zwei Maxima bei 83,39 °C und bei 197,16 °C festzustellen. Das Minimum nach dem ersten Maximum ist bei 126 °C festgestellt worden. Anschließend steigt die Kurve bis zum zweiten Maximum an. Auffällig ist, dass der Tiefpunkt des Wärmestroms und das erste Maximum des abgeleiteten Massenverlustes zusammenfallen (siehe Abbildung 22). Zudem ist eine starke Zunahme des Wärmestroms (blau) ab 126,04 °C zu beobachten und weist zwei große Peaks bei ca. 175°C sowie bei 207°C auf.

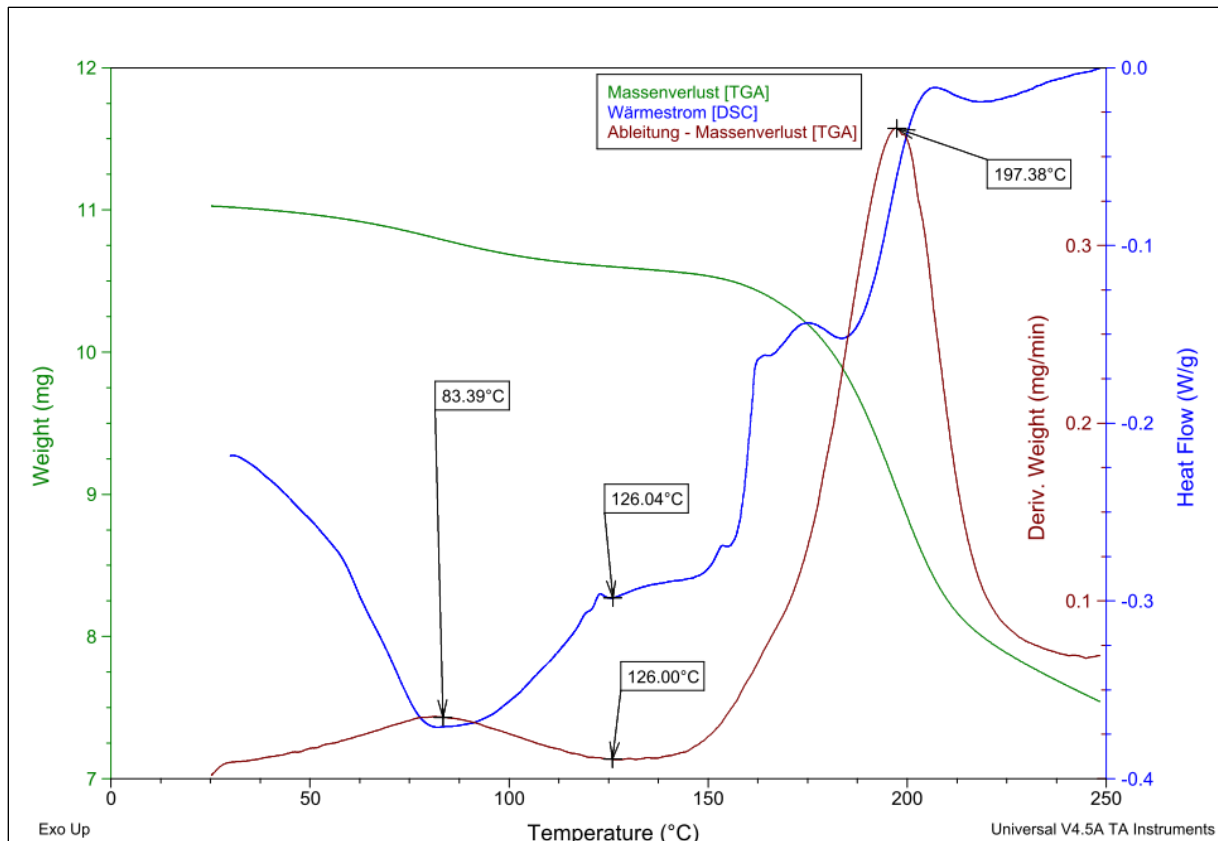


Abbildung 22: Massenverlust und Wärmestrom Aufzeichnung des Magermilchpulvers mittels TGA-DSC

Die thermische Analyse des Hühnereiweißpulvers ist in Abbildung 23 dargestellt. Bei der Betrachtung der Ableitung des Massenverlustes sind mehrere Maxima feststellbar. Es zeigt sich ein Maximum bei 45,67 °C und ein zweites Maximum bei 219,71 °C. Die kleinste Massenverlustrate (rote Kurve) ist bei der Temperatur von 145,70 °C festgestellt worden. Ab 124,99 °C ist eine steile Zunahme des Wärmestroms und ein anschließendes Minimum bei 212,23 °C zu verzeichnen. Ab einer Temperatur von 124,99 °C ist eine deutliche positive Zunahme des Wärmestroms zu erkennen und weist anschließend bei 210,23 °C ein zweites Minimum auf.

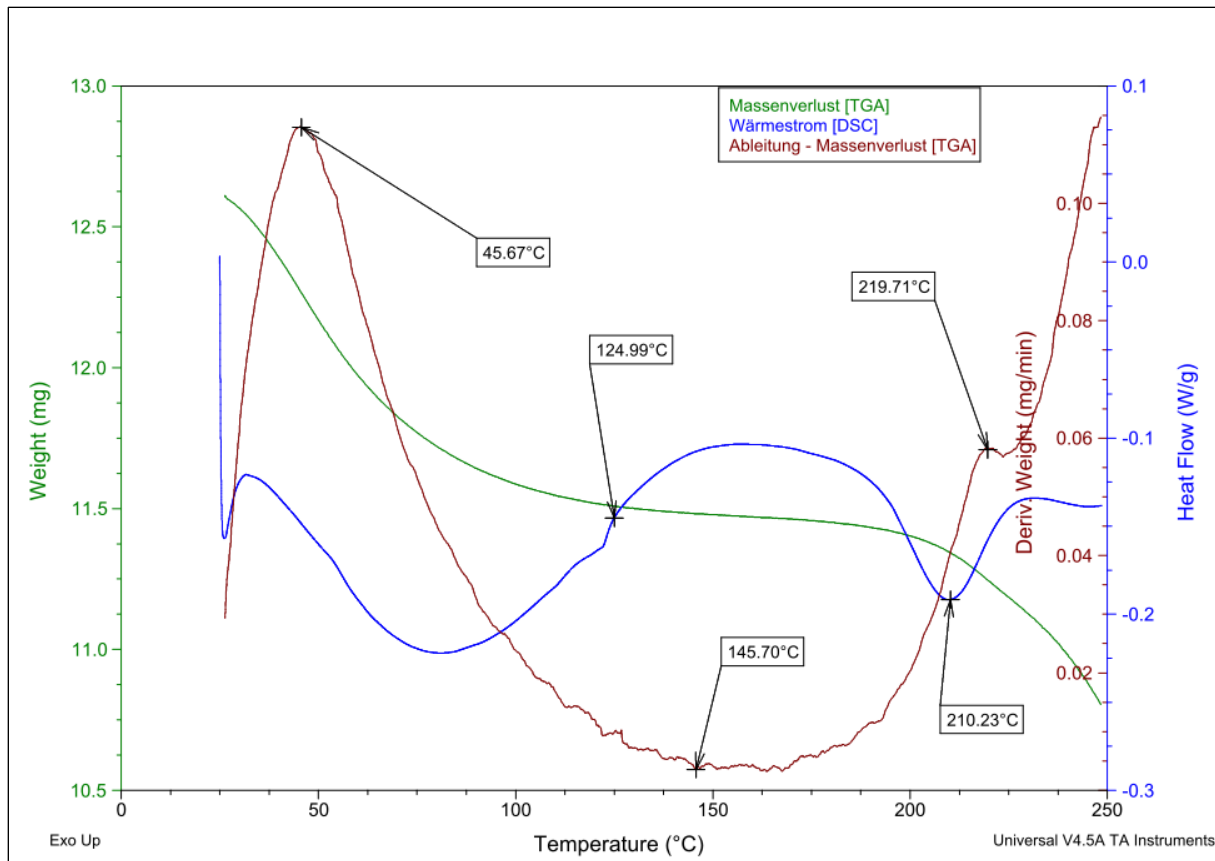


Abbildung 23: Massenverlust und Wärmestrom Aufzeichnung des Hühnereiweißpulvers mittels TGA-DSC

4.2 Einflussgrößen

Messwerte sind immer mit Abweichungen und Schwankungen verbunden. Diese können unter anderem durch verschiedene Einflussgrößen hervorgerufen werden. Eine Identifikation von Einflussgrößen kann die Interpretation der Messdaten präzisieren. Sie ist ein hilfreicher Bestandteil zur Beurteilung von Messverfahren. Nachfolgend werden die Ergebnisse zur Untersuchung der möglichen Einflussgrößen, Proben temperatur, Dichte im Messgefäß, Füllhöhe und das Referenzverfahren ausgewertet. Um die Objektivität der Aussagen zu erhöhen, wurden für die Ermittlung der Einflussgrößen Weizenstärke, Magermilchpulver und Hühnereiweißpulver herangezogen, welche alle eine einzigartige Matrix besitzen.

4.2.1 Proben temperatur

Es wurde untersucht, ob die Proben temperatur des Messobjekts einen Einfluss auf das Messergebnis hat. Dazu wurden die Referenzmaterialien der Weizenstärke, des

Magermilchpulvers und des Hühnereiweißpulvers mit jeweils einer Probe aus dem niedrigen, mittleren und hohen Feuchtebereich herangezogen. Die Referenzmaterialien wurden auf unterschiedliche Temperaturen temperiert und anschließend gemessen. Der $F(\psi)$ -Wert bei 10°C dient bei der Ergebnisbetrachtung als Vergleichswert in der Ergebnisvorstellung.

Zusammenhang zwischen Temperatur und $F(\psi)$ -Wert

Es wurde eine abweichende Ausgabe für den Wassergehalt mit zunehmender Probentemperatur in Form des $F(\psi)$ -Wertes beobachtet. Zudem wurde ein Zusammenhang festgestellt, dass mit zunehmender Temperatur der gemessene $F(\psi)$ -Wert steigt. Dieser Zusammenhang wurde bei allen untersuchten Pulvern und unabhängig vom Bereich des Wassergehaltes beobachtet (siehe Abbildung 24 bis Abbildung 26). Die Erhöhungen haben einen tendenziell linearen Charakter. Die folgenden Abbildungen zeigen die steigenden $F(\psi)$ -Werte mit zunehmender Temperatur von 10° C bis zu 35° C bei den untersuchten Referenzmaterialien.

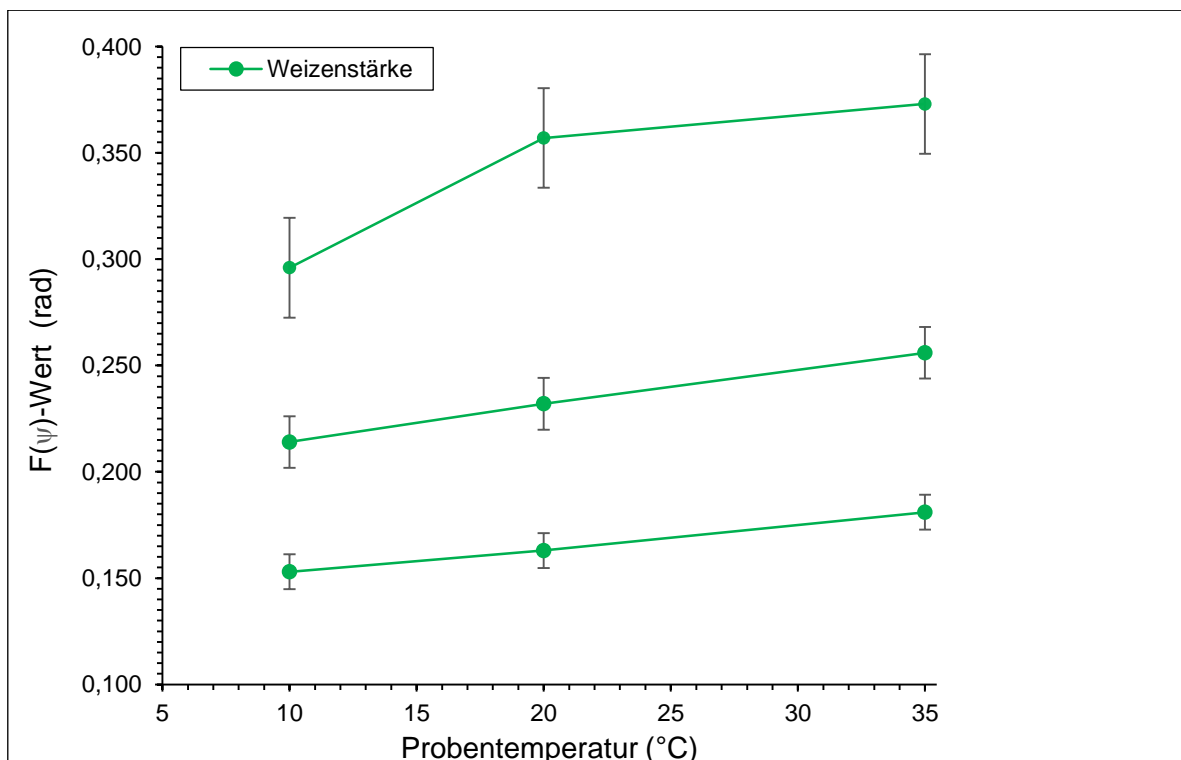


Abbildung 24: Veränderung der $F(\psi)$ -Werte der Weizenstärke mit zunehmender Temperatur

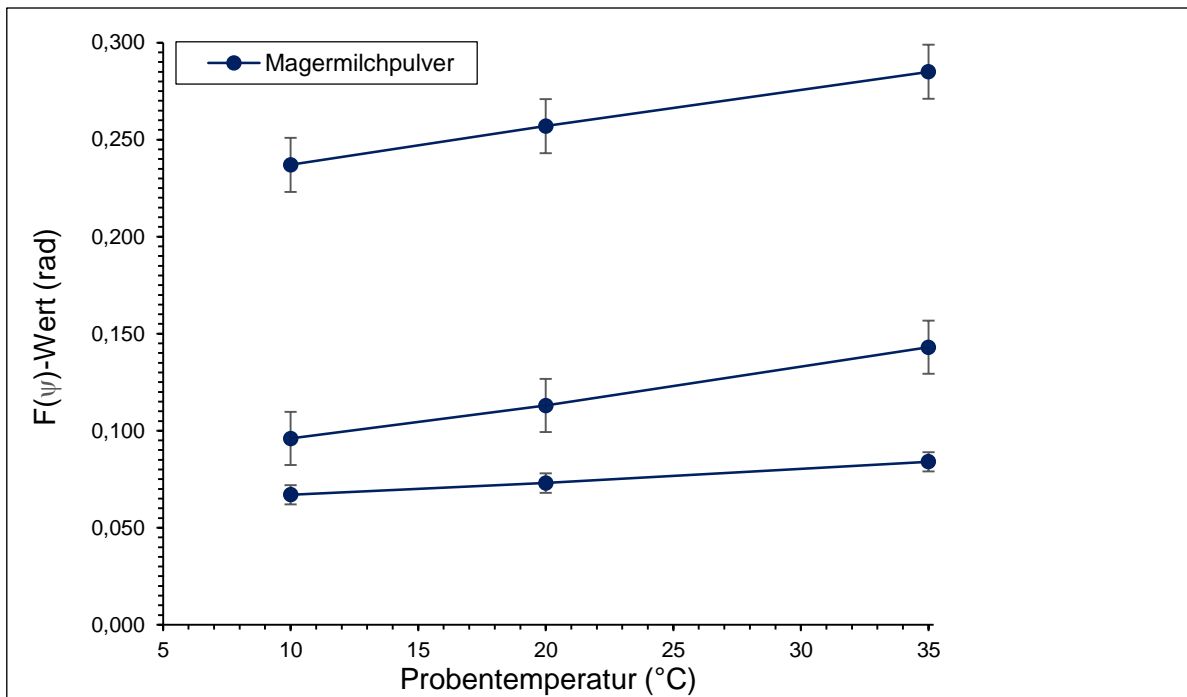


Abbildung 25: Veränderung der $F(\psi)$ -Werte des Magermilchpulvers mit zunehmender Temperatur

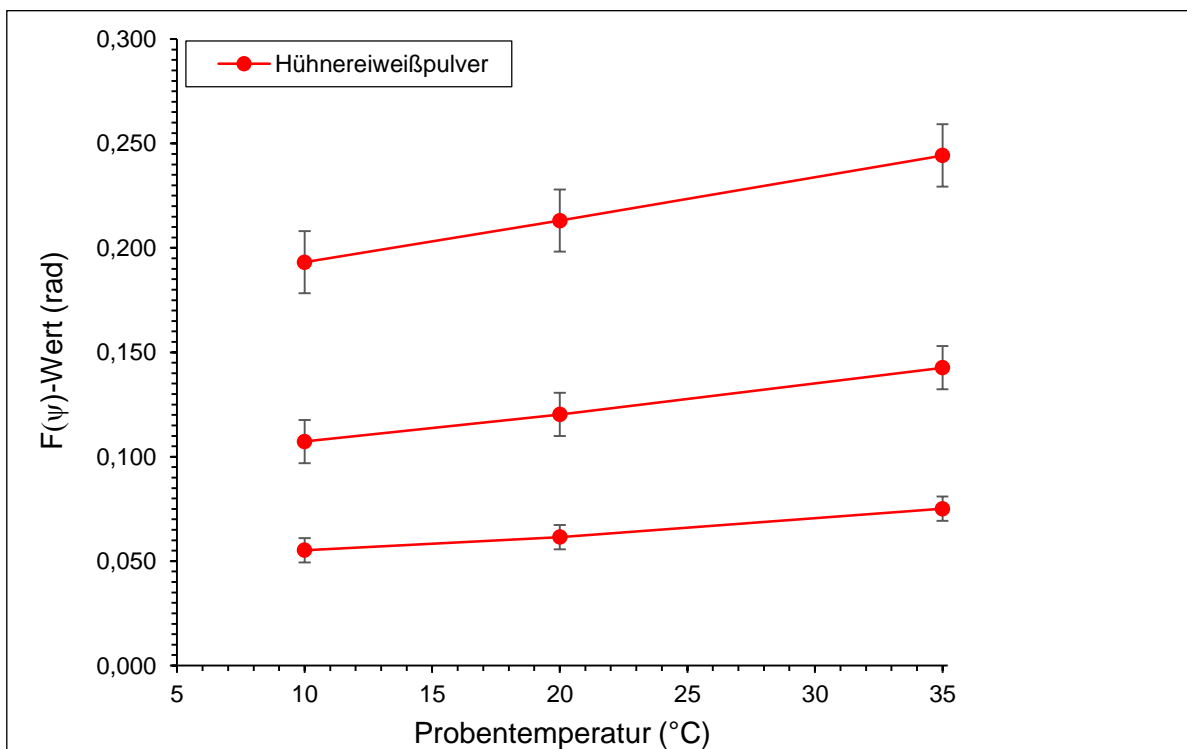


Abbildung 26: Veränderung der $F(\psi)$ -Werte des Hühnereiweißpulvers mit zunehmender Temperatur

Temperaturempfindlichkeit

Die beobachteten Abweichungen vom $F(\psi)$ -Vergleichswert bei den Temperaturerhöhungen sind zwischen den Referenzmaterialien unterschiedlich und nicht identisch. Es wurde festgestellt, dass die Temperaturempfindlichkeit mit zunehmendem Wassergehalt steigt. Bei einer Temperaturerhöhung von 10° C auf 20°C rangieren die Messabweichungen der Referenzmaterialien im niedrigen Feuchtebereich zwischen 0,006 rad bis 0,010 rad, während die Abweichungen im mittleren Feuchtebereich zwischen 0,013 rad – 0,018 rad liegen. Die größten Abweichungen wurden über alle Referenzmaterialien im hohen Feuchtebereich beobachtet, dessen $F(\psi)$ -Werte zwischen 0,061 rad und 0,020 rad liegen. Auch bei einer Temperaturdifferenz von 25 °C wurde der Zusammenhang festgestellt, bei denen die Veränderungen zum Vergleichswert höher liegen. Die Abweichung des $F(\psi)$ -Wertes vom Vergleichswert wird in der Abbildung 27 und Abbildung 28 veranschaulicht.

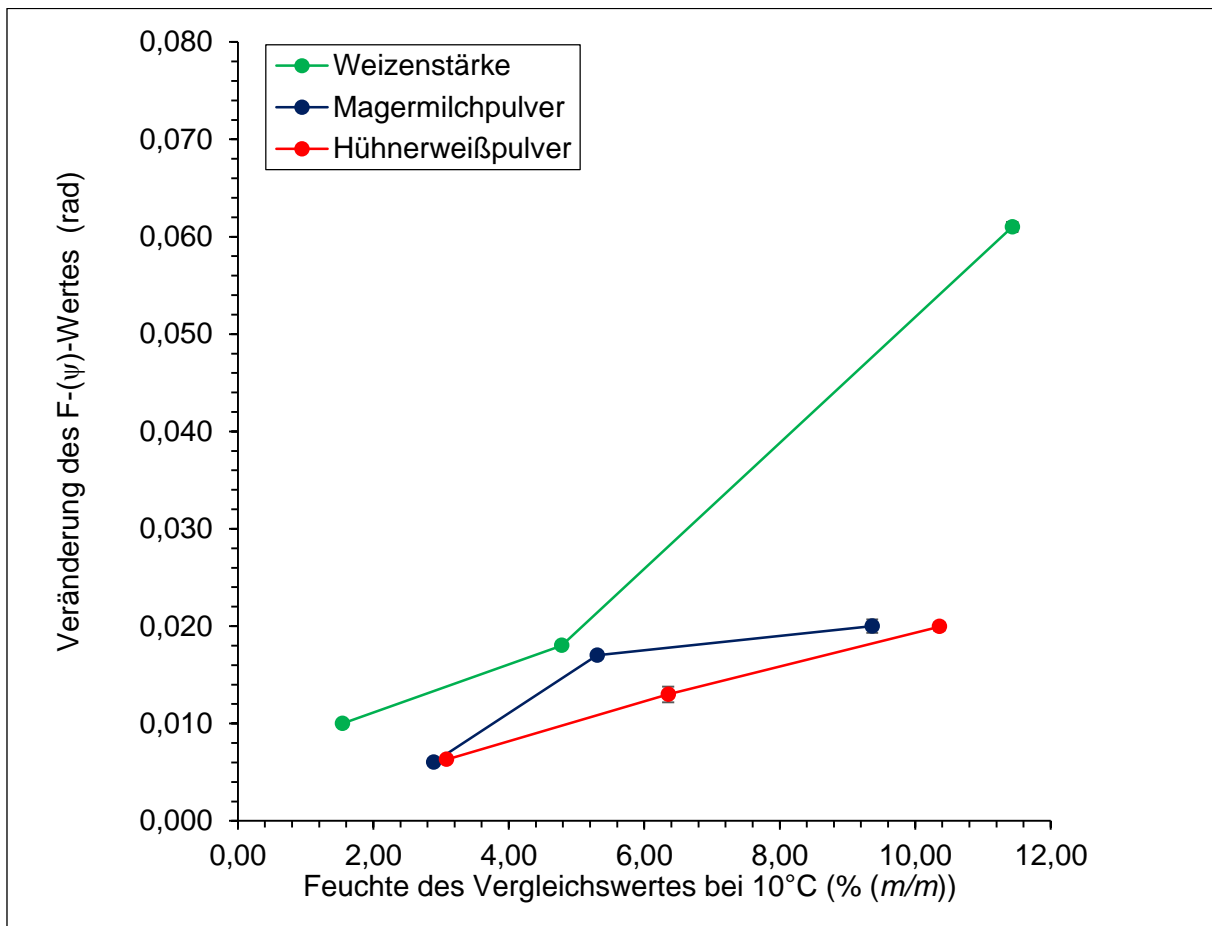


Abbildung 27: Veränderung des $F(\psi)$ -Wertes vom Vergleichswert bei 10°C Temperaturdifferenz

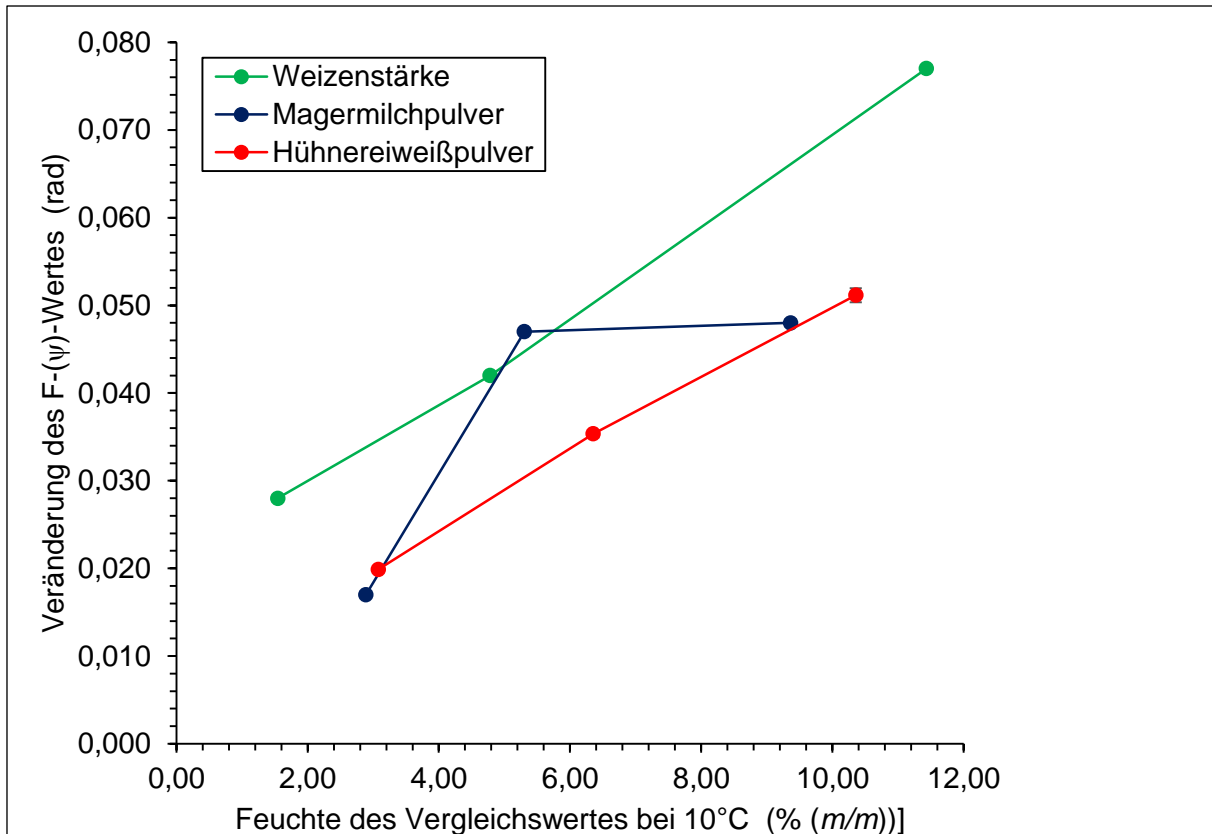


Abbildung 28: Veränderung des $F(\psi)$ -Wertes vom Vergleichswert bei 25°C Temperaturdifferenz

Bei der Betrachtung der absoluten Messwerte wurden maximale absolute Veränderungen vom Vergleichswert bei der Weizenstärke von 1,030 %, bei Hühnereiweißpulver 0,74 % und bei Magermilchpulver von 1,10 % festgestellt. Während die Differenz bei der Weizenstärke im hohen Feuchtebereich weiter steigt, nimmt sie beim Magermilchpulver und Hühnereiweißpulver ab. Auffallend stark ist die Abnahme der Veränderung bei Magermilchpulver im hohen Feuchtebereich.

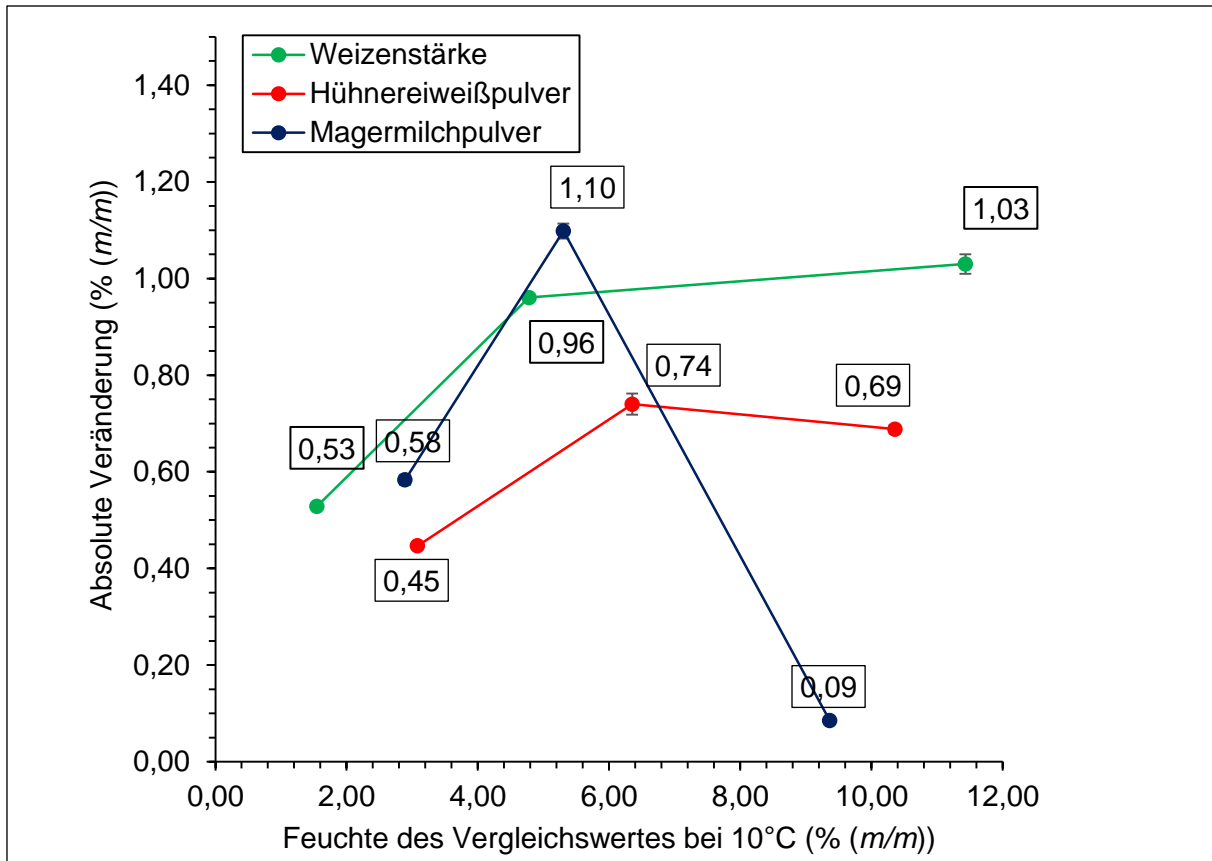


Abbildung 29: Absolute Veränderung der Feuchte vom Vergleichswert bei einer Temperaturdifferenz von 10 °C

Über die verschiedenen Referenzmaterialien wurden unterschiedliche Veränderungen bei einer Temperaturdifferenz von 25°C festgestellt. Die höchsten Veränderungen zeigten sich im mittleren Feuchtebereich. In der Weizenstärke belief sich die auf 2,24 %, im Magermilchpulver auf 2,63 % und im Hühnereiweißpulver auf 1,90 % (Abbildung 29).

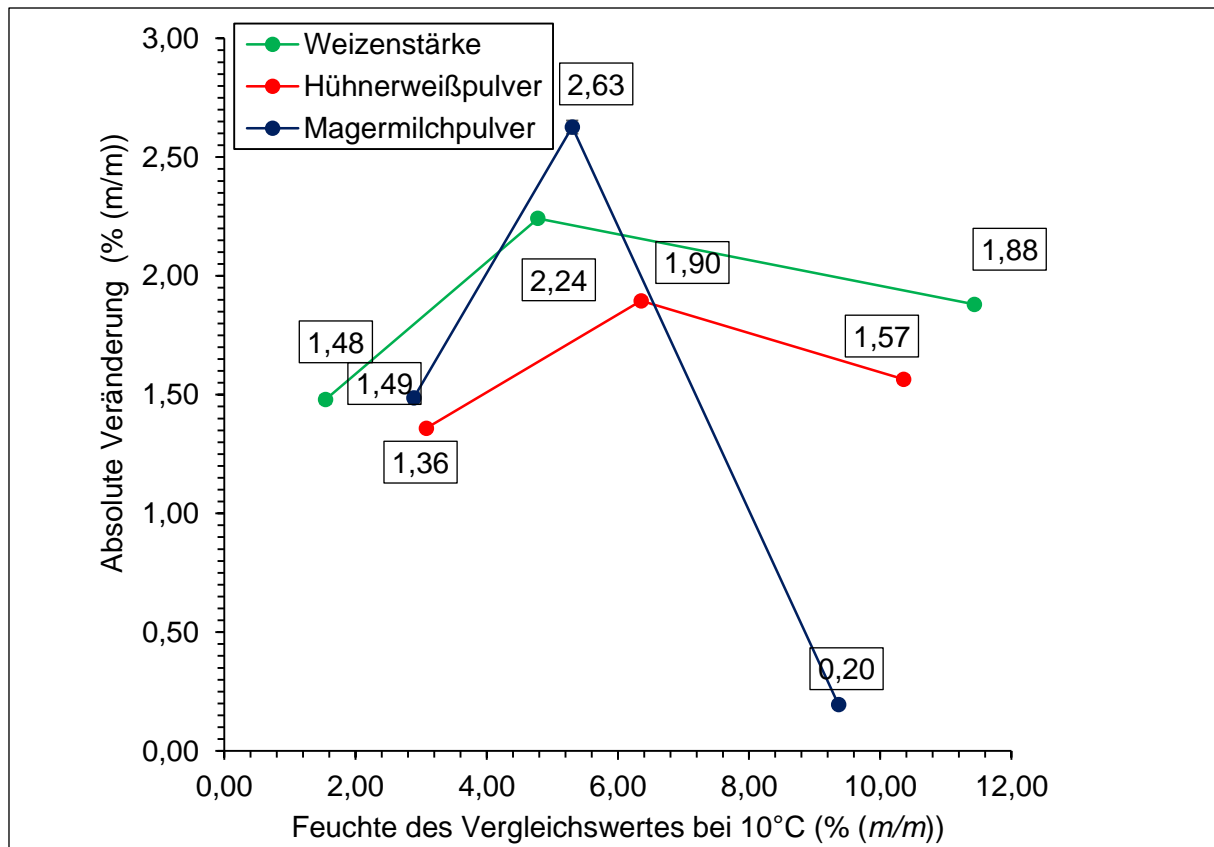


Abbildung 30: Absolute Veränderung der Feuchte vom Vergleichswert bei einer Temperaturdifferenz von 25 °C

4.2.2 Rütteldichte

Für die Überprüfung des Dichteeinflusses wurde jede befüllte Probe 1,5 und 10 Mal aufgeklopft und anschließend gemessen. Innerhalb des Teilversuchs wurde außerdem schätzungsweise die Rütteldichte (Stampfdichte) ermittelt.

Die Messungen wurden nach der Durchführung des softwareinternen Verdichtungstests getätigt. Dazu wurde ein befüllte Probe mit verschiedenen Feuchten aufgeklopft und gemessen, dessen Werte im A/B-Diagramm auf den linearisierten Kurven (Punkt-Markierungen) abgebildet wurden. Die Farben der Kurven stellen jeweils eine Probe dar. Mit zunehmender Verdichtung verlaufen die Messwerte auf den Kurven weg vom Ursprung. Die Messwerte verschieben sich auf der Geraden, diese sind als Punkt-Markierungen auf den Geraden zu erkennen. Anschließend wurde in Zusammenarbeit mit der Firma *Tews Elektronik* ein Offset-Wert festgelegt: $A = 1$ (Weizenstärke), $A = 6$ (Milchpulver) und $A = 0$ (Hühnerweißpulver). Zudem wurde festgestellt, dass die Kurven unterschiedliche Winkel haben und nicht durch den Ursprung verlaufen bzw. die Abszisse an

verschiedenen Punkten schneiden. Nachfolgend werden die Diagramme für die untersuchten Produkte in abwechselnder Reihenfolge vor der Verdichtungs-Korrektur und *nach* der Korrektur angezeigt.

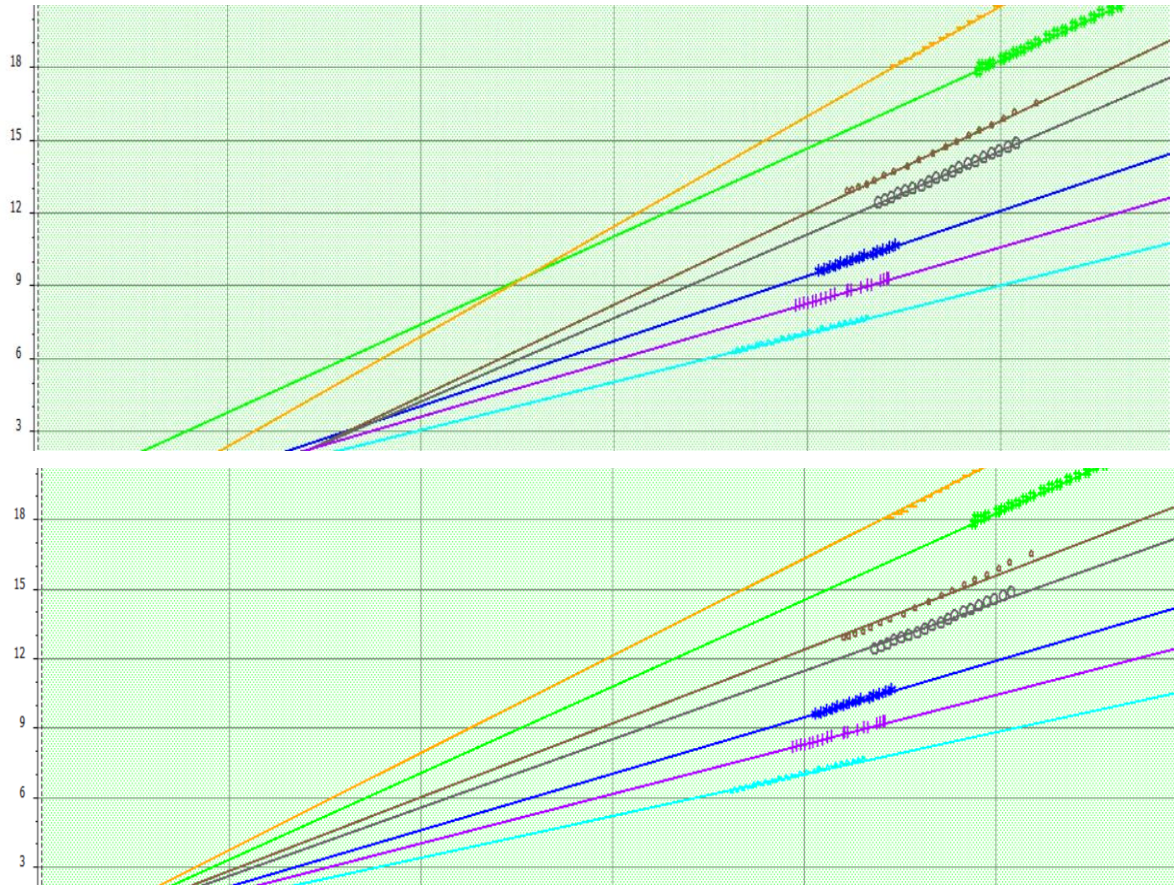


Abbildung 31: Ergebnisse vor (oben) und nach (unten) der Festlegung des Offsets im Verdichtungstest für die Weizenstärke

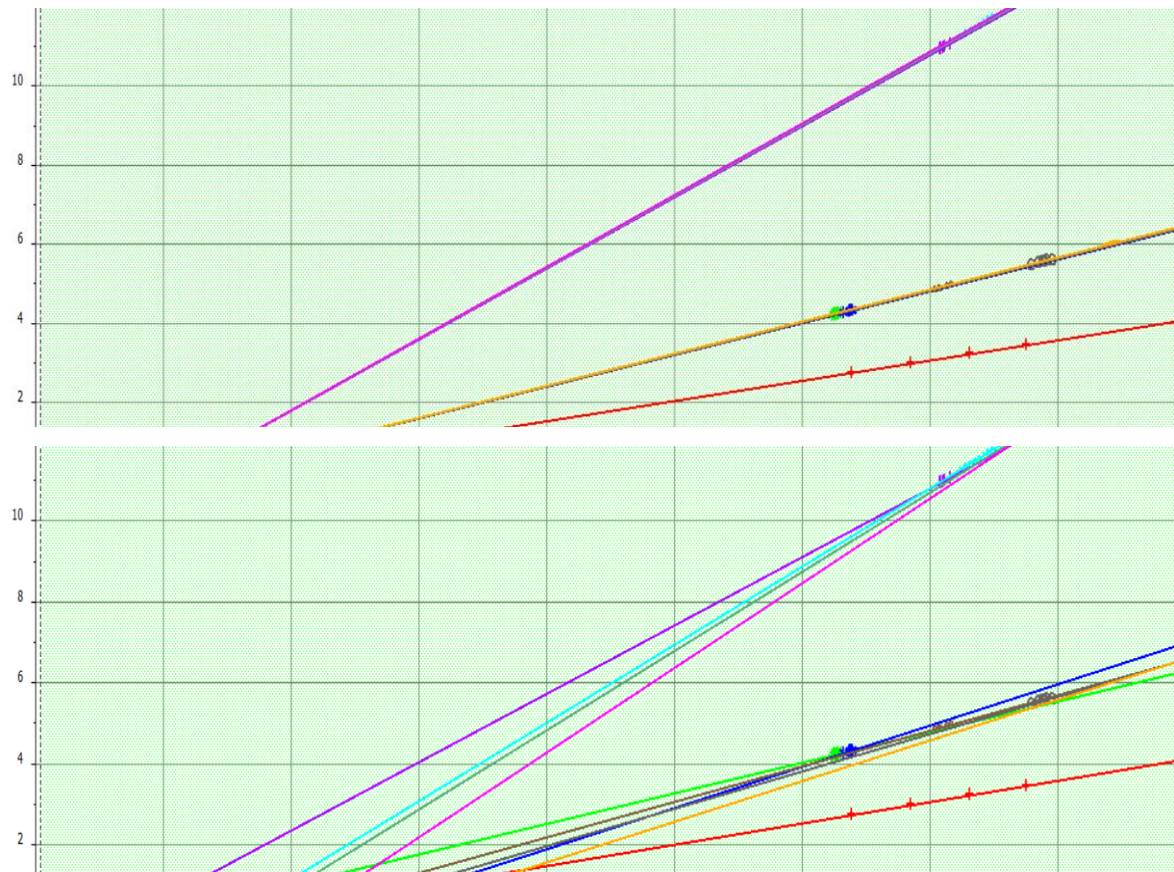


Abbildung 32: Ergebnisse vor (oben) und nach (unten) der Festlegung des Offsets im Verdichtungstest für Magermilchpulver

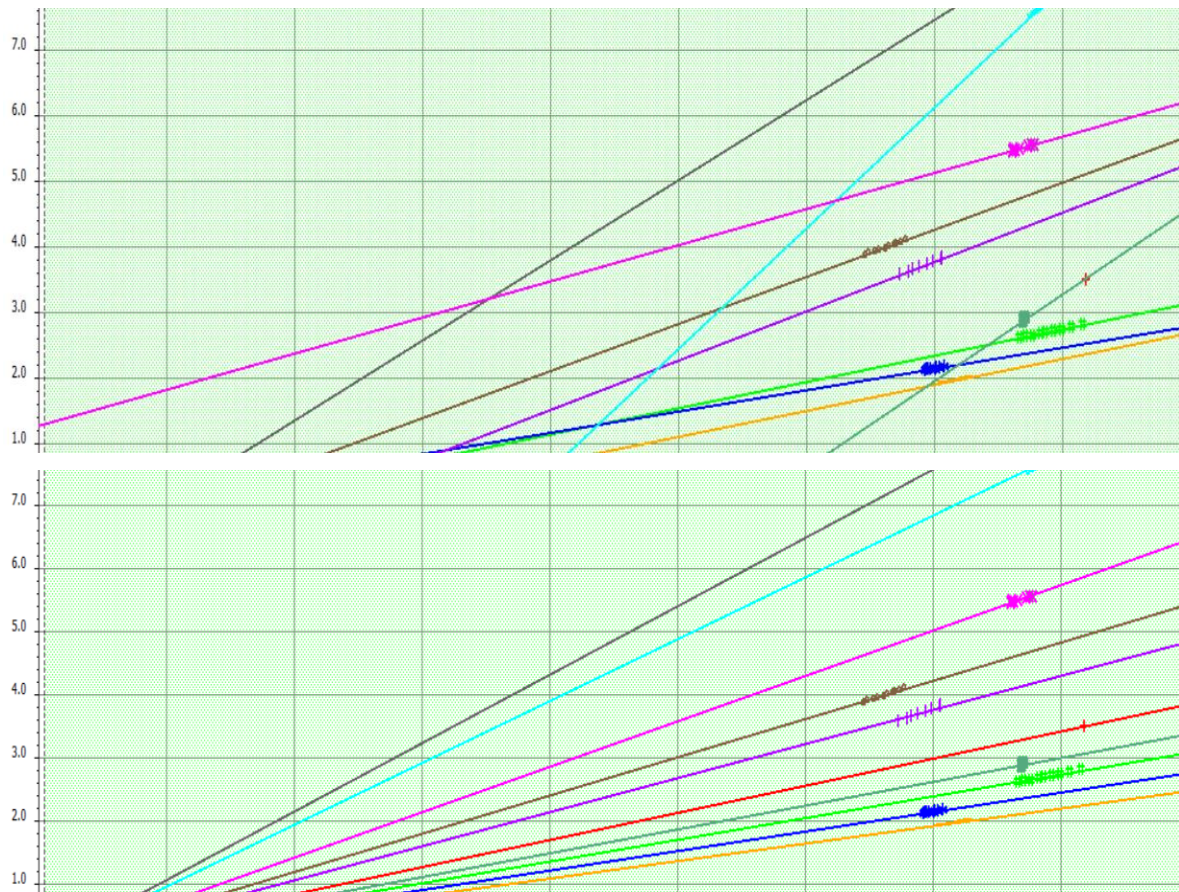


Abbildung 33: Ergebnisse vor (oben) und nach (unten) der Festlegung des Offsets im Verdichtungstest des Hühnereiweißpulvers

Im Weiteren werden die Veränderungen der Messwerte mit zunehmender Aufklopfung bzw. Rütteldichte vorgestellt. Da die Werte $F(\psi)$ -Wert sehr klein sind (siehe Anhang D), eignen sich hier die Darstellungen in absoluten Angaben. Der erste Punkt auf der x-Achse veranschaulicht den Vergleichswert, während der zweite Punkt die 5-fache Aufklopfung und der dritte Punkt die 10-fache Aufklopfung anzeigen. Die absoluten Veränderungen sind an den Punkten im Diagramm angegeben (eingerahmt). Die Standardabweichungen der Messung bei der jeweiligen Füllhöhe sind als Fehlerbalken angegeben.

Die Messungen bei Verdichtungen der Weizenstärke-Referenzmaterialien hat eine maximale Veränderung mit 0,19 % bei einem Vergleichswert von 6,04 % ergeben (siehe Abbildung 34). Es wurde eine Zunahme der Messwerte mit zunehmender Aufklopfung bzw. Rütteldichte, mit Ausnahme der Probe im hohen Feuchte-Bereich, bei ein einem Vergleichswert von 12,70 % (Veränderung -0,14 %) festgestellt. Dieses ist auch im Vergleich mit den $F(\psi)$ -Wert erkennbar (siehe Anhang D).

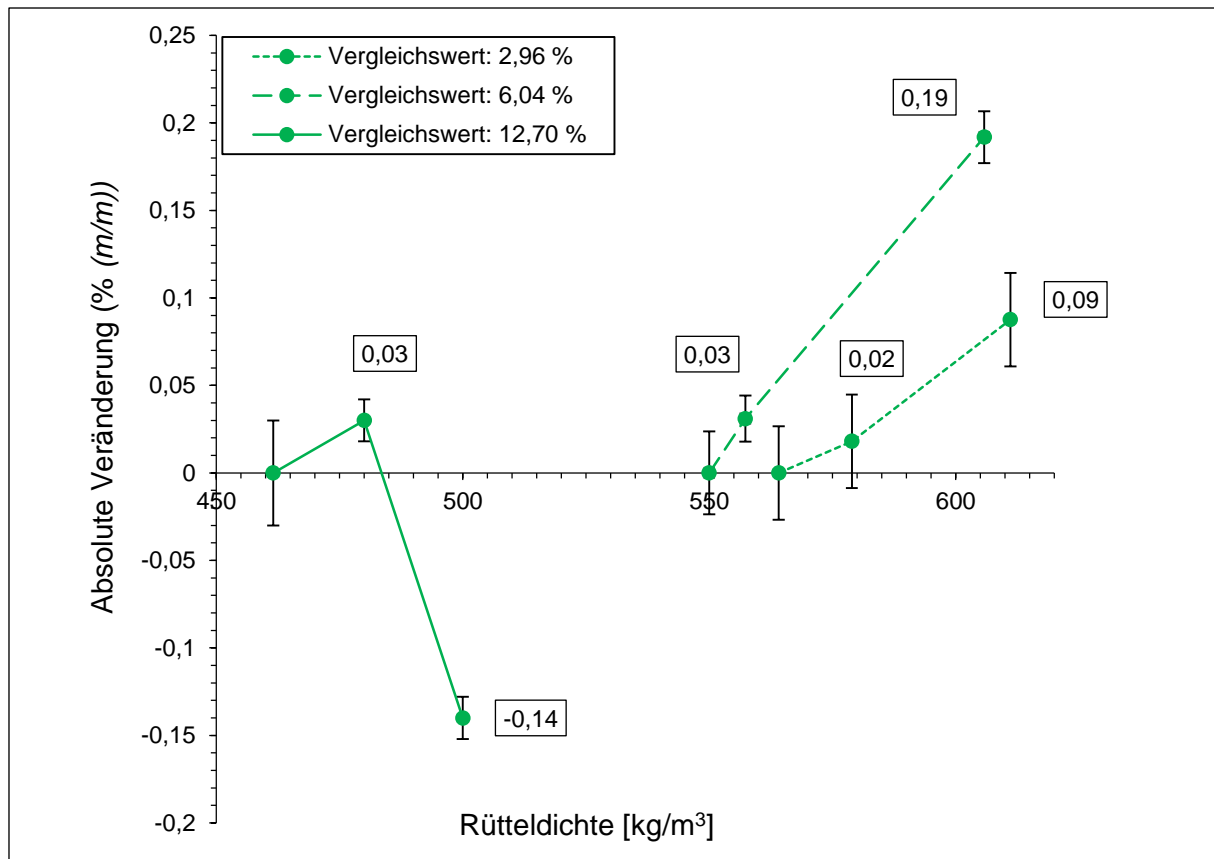


Abbildung 34: Absolute Veränderung vom Vergleichswert bei zunehmender Verdichtung der Weizenstärke im Messgefäß

Die Messungen des Milchpulvers haben sehr geringe Veränderung zum Vergleichswert bei einer Verdichtung der Probe im Messgefäß ergeben. Sie befinden sich bei einer 10-fachen Aufklopfung nicht höher als - 0,02 % (siehe Abbildung 35). Bei einem Vergleichswert von 4,3 % und 8,54 % wurde mit steigender Rütteldichte eine Abnahme der Messwerte festgestellt (negative Veränderung), sowie auch der $F(\psi)$ -Werte (ergänzend im Anhang D).

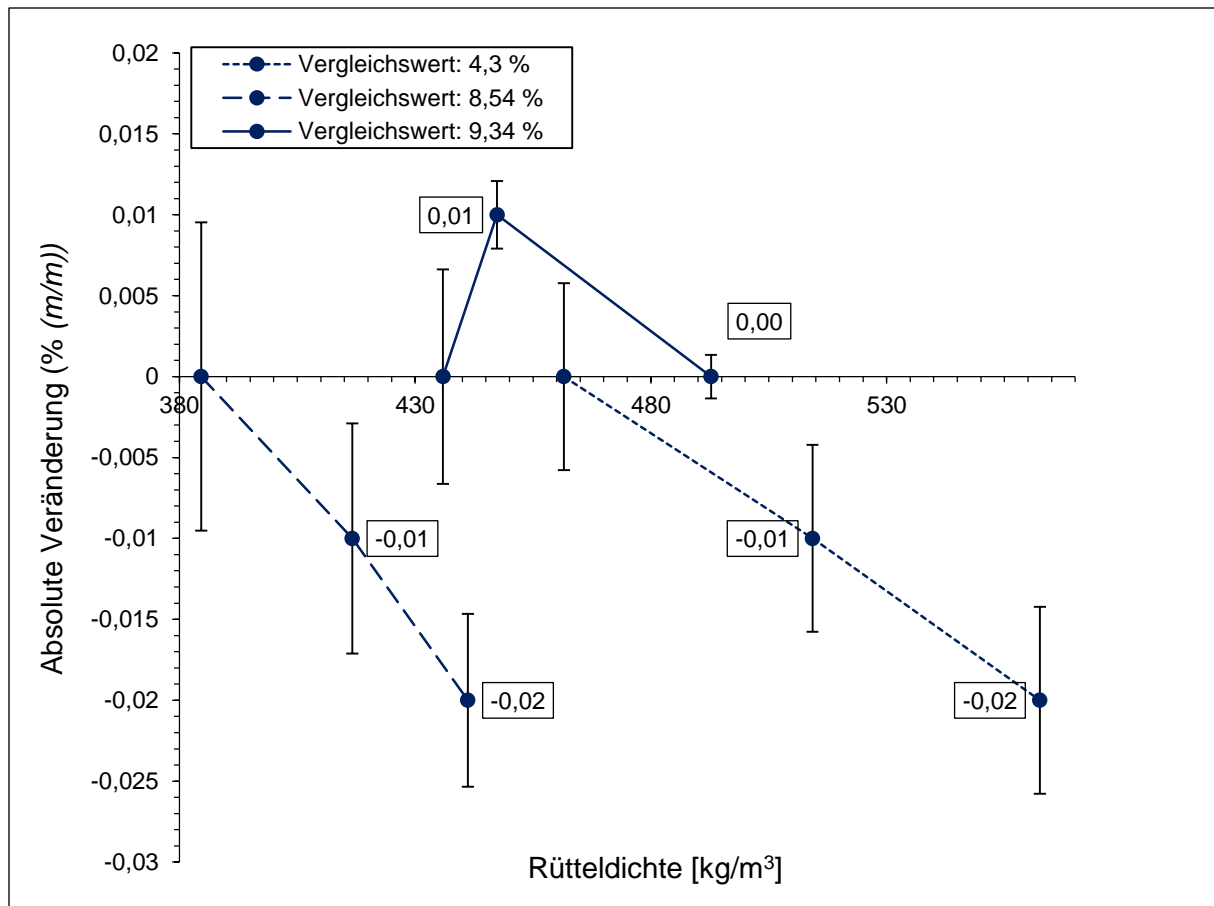


Abbildung 35: Absolute Veränderung vom Vergleichswert bei zunehmender Verdichtung des Magermilchpulvers im Messgefäß

Alle Hühnereiweißpulver-Referenzmaterialien zeigen eine Zunahme des Messergebnisses mit steigender Verdichtung, was auch bei den $F(\psi)$ -Wert beobachtet wurde. Es wurde bei einem Vergleichswert von 7,81 % eine maximale Veränderung von 0,16 % festgestellt. Alle anderen absoluten Veränderungen befinden sich unter 0,1 %.

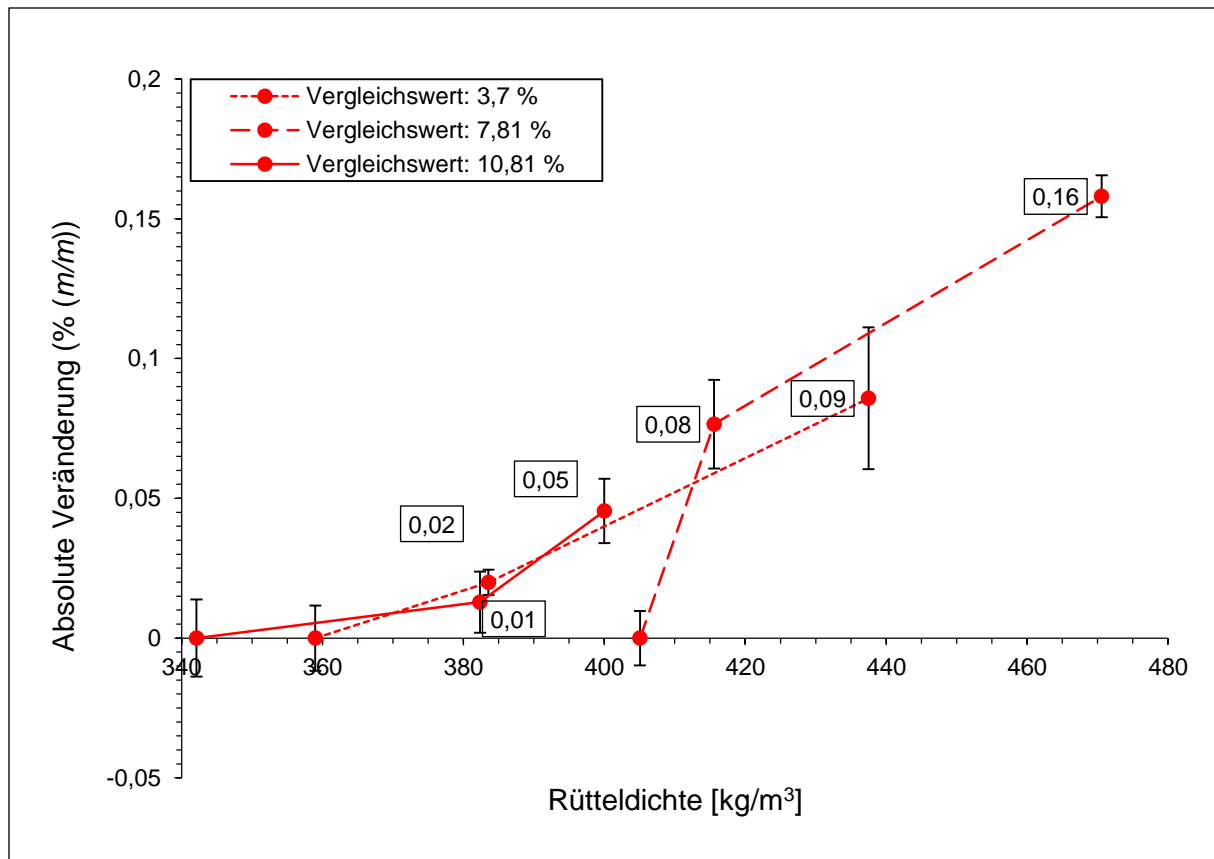


Abbildung 36: Absolute Veränderung vom Vergleichswert bei zunehmender Verdichtung des Hühnereiweißpulvers im Messgefäß

Die Veränderungen und die Rütteldichten sind zwischen den Produkten unterschiedlich. Bei einer Aufklopf-Anzahl von 5 befindet sich aber über alle Referenzmaterialien keiner der Veränderung über 0,08 % vom jeweiligen Vergleichswert.

4.2.3 Probenhöhe

Zur Untersuchung des Einflusses der Probehöhe wurde jeweils eine Probe der untersuchten Produkte herangezogen. Dazu wurde ein Messgefäß mit dem Referenzmaterial vollständig befüllt und anschließend gemessen. Im nächsten Schritt wurde der Füllungsgrad verringert und erneut gemessen. Die Probe wurde während der Messung nicht verändert. Als Vergleichswert wird der Messwert bei einer Befüllung von 100 % festgelegt.

Wie in der Abbildung 37 zu erkennen ist, verändert sich der Messwert bei einer Veränderung der Füllhöhe. Die Untersuchung der Weizenstärke hat gezeigt, dass bis zu einer Füllhöhe von 40 % eine Abnahme des Messwertes von - 0,17 %

festzustellen ist. Die Werte tendieren zu geringeren Messwerten mit Abnahme der Füllhöhe. Bei einer Füllhöhe von 20% ist eine sehr ausgeprägte Abnahme von -1,81 % vom Vergleichswert beobachtet worden.

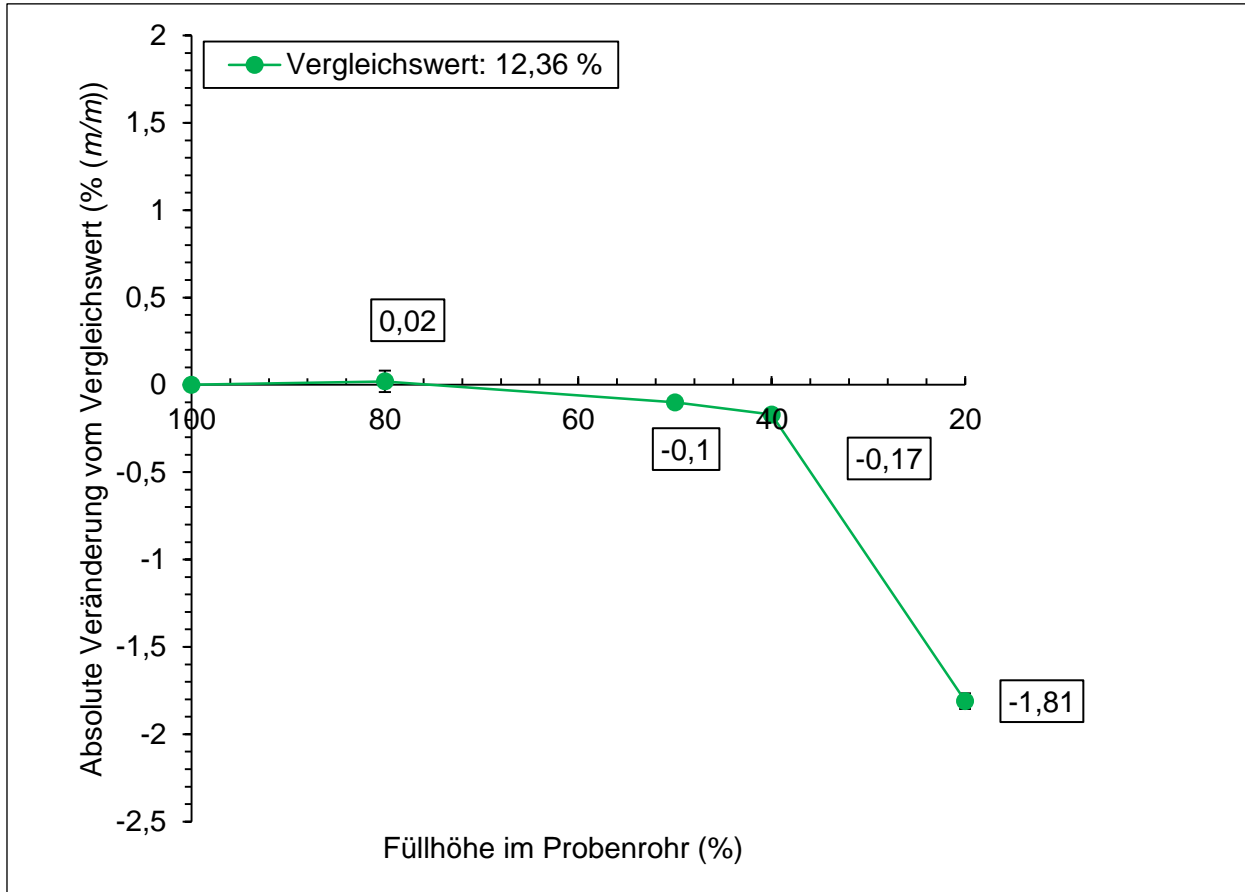


Abbildung 37: Absolute Veränderung vom Vergleichswert mit abnehmender Füllhöhe der Weizenstärke

Die festgestellten Veränderungen der Untersuchung mit Magermilchpulver haben besonders geringe Werte gezeigt. Sie schwanken bis zu einer Füllhöhe von 40 % um den Vergleichswert. Tendenziell sind die Messwerte mit Abnahme der Füllhöhe kleiner als der Vergleichswert. Auch hier ist bei einem Füllgrad von 20% eine starke Abnahme mit -1,23 % vom Vergleichswert feststellbar.

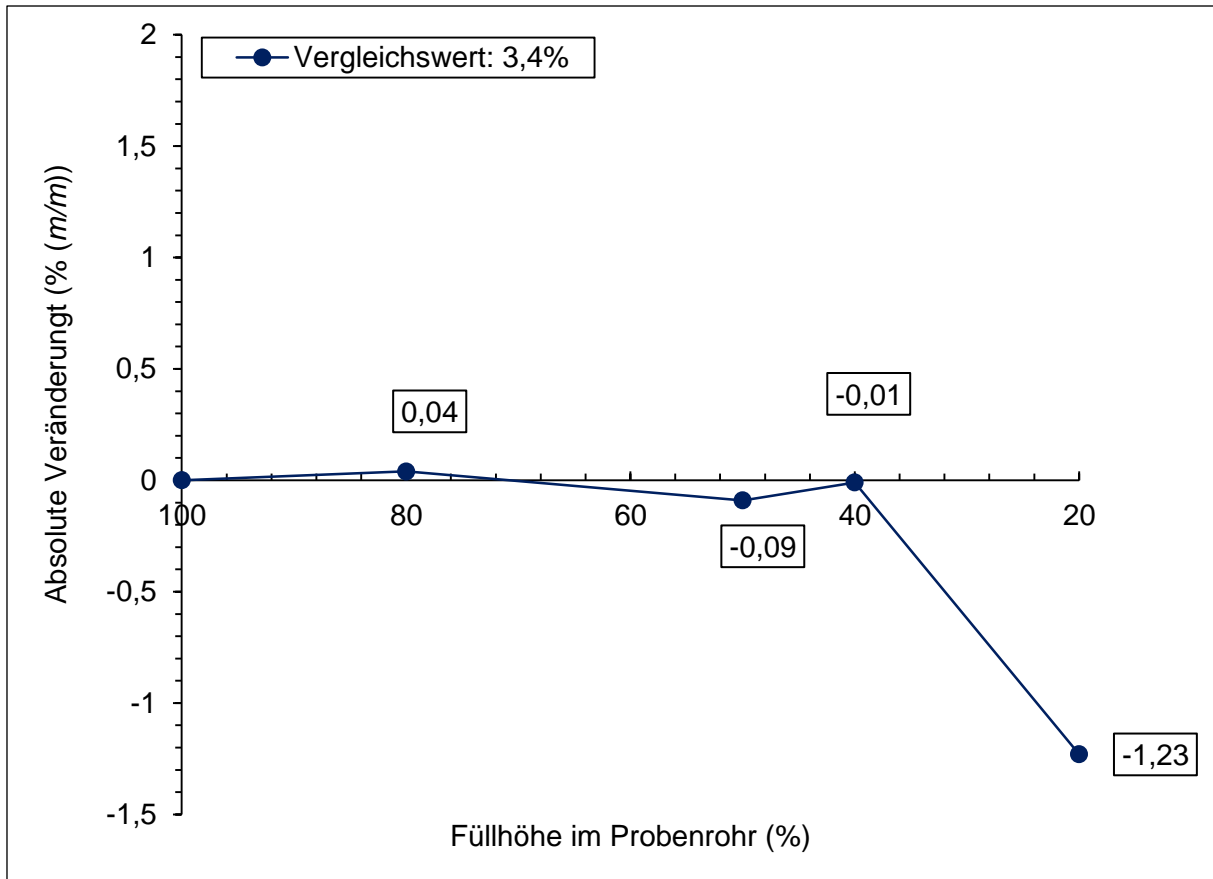


Abbildung 38: Absolute Veränderung vom Vergleichswert mit abnehmender Füllhöhe des Magermilchpulvers

Die Untersuchungen des Hühnereiweißpulvers haben ebenfalls verändernde Messwerte mit Abnahme der Füllhöhe gezeigt. Während sehr geringe Veränderungen zum Vergleichswert mit maximal von 0,09 % bis zu einem Füllgrad von 40 % festgestellt wurden, ist die Veränderung bei einer Füllhöhe von 20 % mit 1,26 % vom Vergleichswert sehr deutlich zu erkennen.

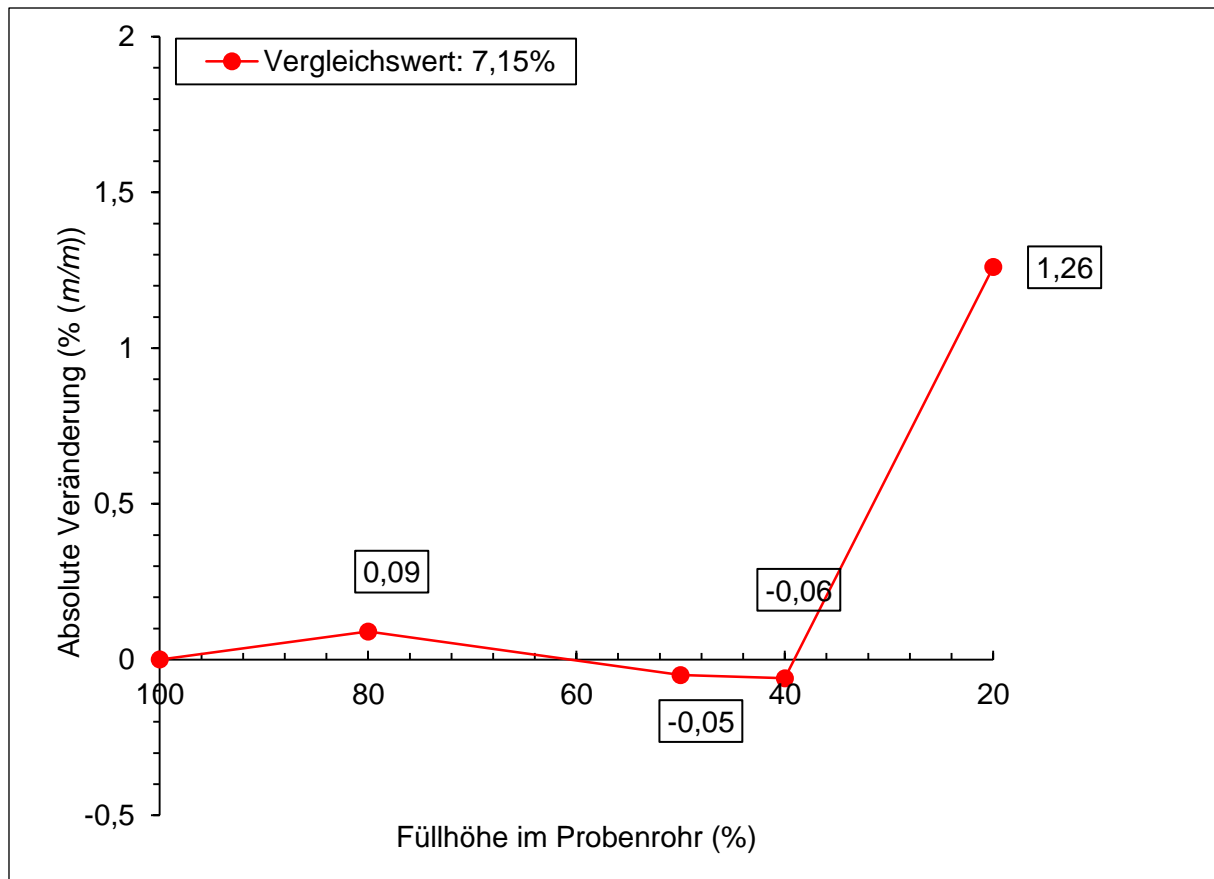


Abbildung 39: Absolute Veränderung zum Vergleichswert bei zunehmender Verdichtung des Hühnereiweißpulvers im Messgefäß

4.2.4 Referenzverfahren

In dem folgenden Teilversuch sollten die Massenverluste des Trockenschränkverfahrens (laut Standardverfahren) mit den Massenverlusten aus der Trocknung mittels Thermowaage mit den festgelegten Einstellungen aus Kapitel 4.1.2 verglichen werden.

Es wurde festgestellt, dass in alle in diesem Teilversuch untersuchten Referenzmaterialien die Massenverluste durch die Trocknung mittels der Thermowaage (TGA) bei der Temperatur T_i , mit Ausnahme der Probe MagermilchP.8, höher sind (siehe Tabelle 1). Es ist außerdem erkennbar, dass mit zunehmendem Wassergehalt (bezogen auf die Referenzfeuchte) die Differenzen zwischen den Messverfahren tendenziell kleiner werden. Die Differenzen sind außerdem zwischen den verschiedenen pulverförmigen Lebensmitteln unterschiedlich. Es ist eine Veränderung der maximalen Peaks der abgeleiteten

Massenverlust-Kurven aus der thermogravimetrischen Analyse mit ändernder Feuchte innerhalb eines Produktes zu erkennen (siehe Anhang D)

Tabelle 7: Massenverlust-Differenzen zwischen dem Trockenschrankverfahren und der Thermowaage

Probenbezeichnung	Massenprozent (% (m/m))		
	Standardverfahren	Thermowaage mit T_i	Masseverlust - Differenz
MagermilchP.3	3,92	6,90	2,98
MagermilchP.10	6,50	7,76	1,26
MagermilchP.8	9,73	8,36	-1,37
WeizenstärkeP.1	2,03	7,59	5,56
WeizenstärkeP.4	8,37	11,90	3,53
WeizenstärkeP.6	11,85	13,12	1,27
HühnereiweißP.1	3,61	6,08	2,47
HühnereiweißP.2	5,88	7,02	1,14
HühnereiweißP.3	9,86	11,40	1,54

Um mögliche Feststellungen zu unterstützen wurden beispielhaft die Trocknungsbedingungen des Trockenschrankverfahrens mit der Thermowaage nachgestellt. Dazu wurden die Trocknungstemperatur aus Kapitel 3.2.3 und eine hohe Heizrate gewählt, mit der schnellstmöglich die gewünschte Temperatur erreicht, ohne aber diese zu überschreiten. Sie lag für die verschiedenen Substanzen zwischen 30 °C/min bis 50 °C/min Es sind deutlich höhere Massenverlust-Raten unter den Bedingungen der Trockenschrankverfahren zu erkennen als bei der Thermowaage. Nachfolgend werden die überlagerten Kurven der Lebensmittel abgebildet (blau: Erste Ableitung-Massenverlust)

Weizenstärke

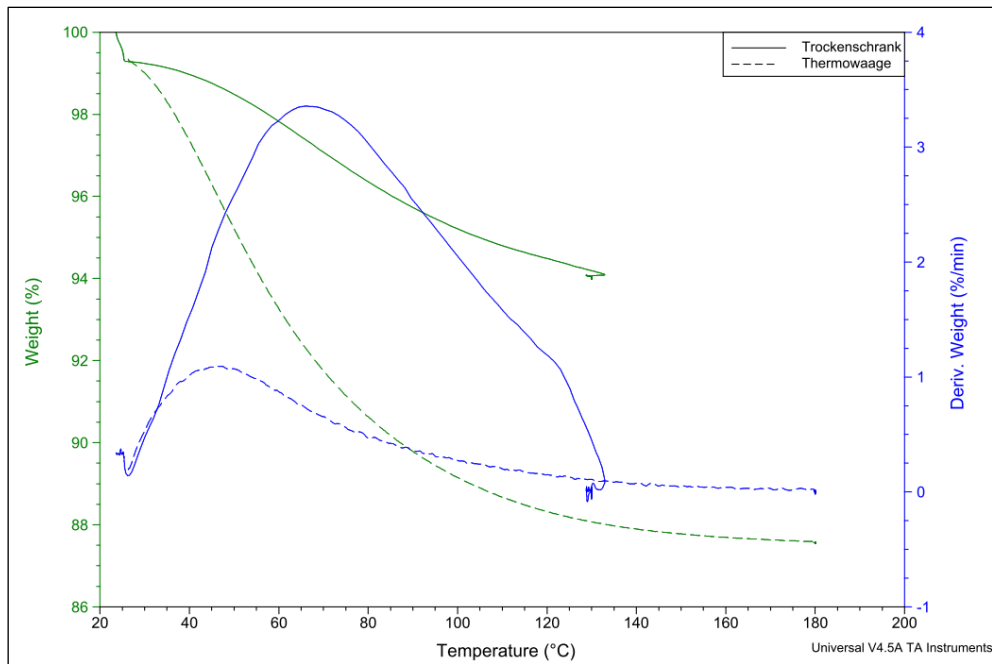


Abbildung 40: Massenverlust-Vergleich zwischen Trockenschrank und Thermowaage für Weizenstärke

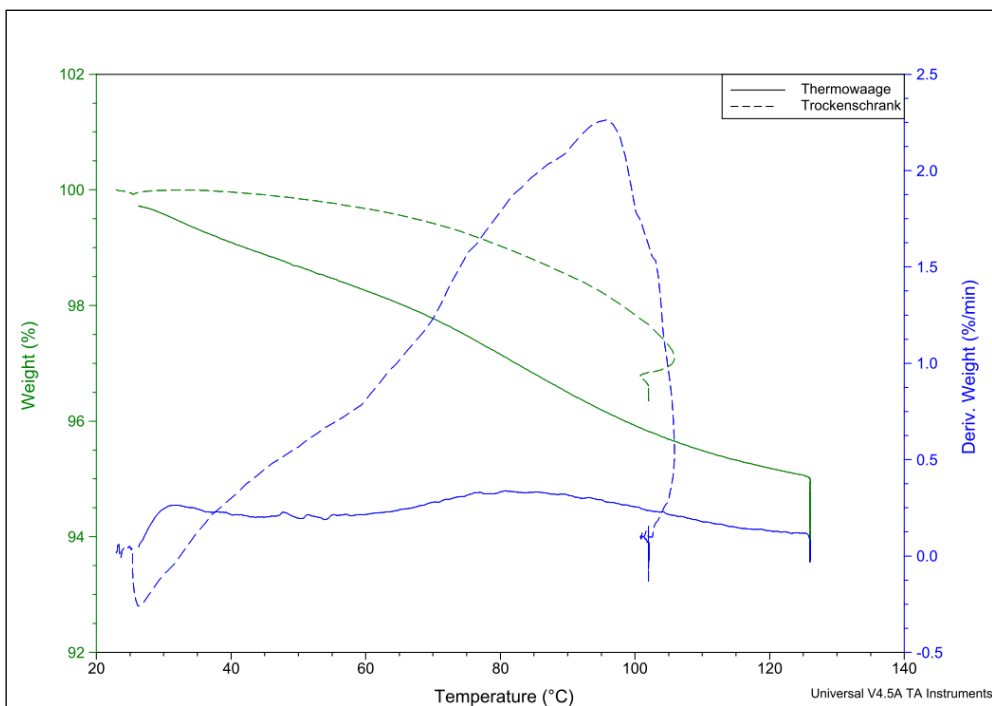


Abbildung 41: Massenverlust-Vergleich zwischen Trockenschrank und Thermowaage für Magermilchpulver

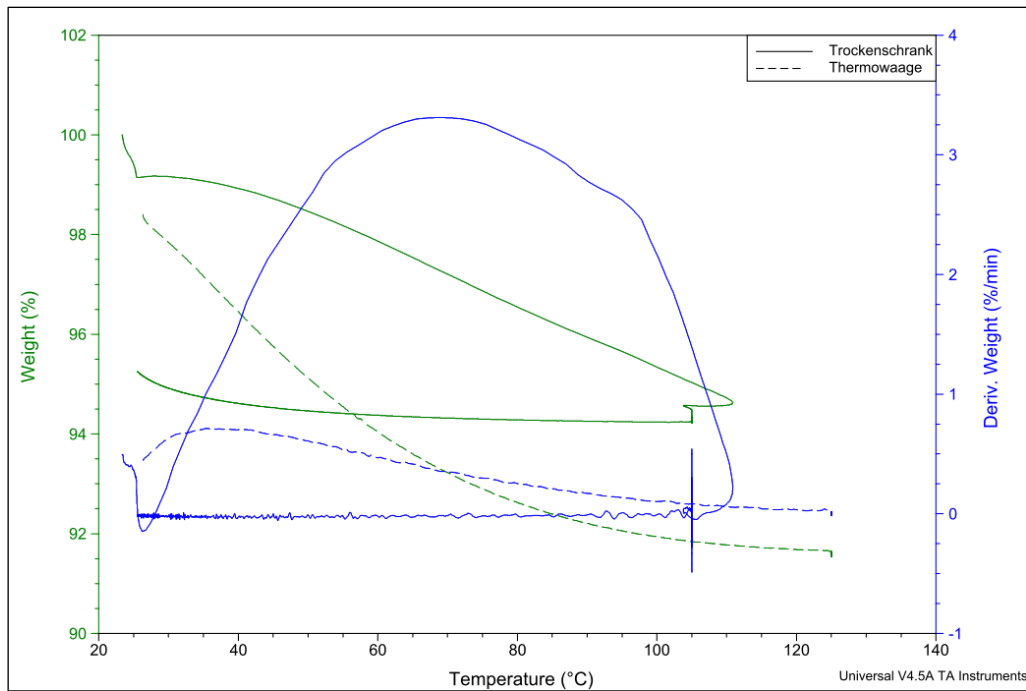


Abbildung 42: Massenverlust-Vergleich zwischen Trockenschrank und Thermowaage für Hühnereiweißpulver

4.3 Genauigkeit des Mikrowellenresonanzverfahrens

4.3.1 Kalibrierung

Zur Durchführung von Messungen mittels der Mikrowellenresonanz-Methode muss eine Kalibrierung erstellt werden, die den Zusammenhang zwischen der Referenzfeuchte und dem gemessenen $F(\psi)$ -Wert (Messsignal) darstellt. Dazu wurde der $F(\psi)$ -Wert der 11 hergestellten Referenzmaterialien in einer 10-fach Messung ermittelt und anschließend die Referenzfeuchte des jeweiligen Referenzmaterials mit der Trockenschrankmethode in einer Doppelbestimmung bestimmt. Diese Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Ergebnisse der Referenzfeuchte-Bestimmung mittels Trockenschränkverfahren und der zugehörigen $F(\psi)$ -Wert mittels Mikrowellenresonanz

Kalibrierprobe	Messwerte der Kalibrierproben		
	Referenzfeuchte \bar{x} (% (m/m)) b	Standardabweichung s (% (m/m))	$F(\psi)$ -Wert (rad) a
Probe 1	1,30	0,013	0,156
Probe 2	2,77	0,051	0,176
Probe 3	3,86	0,031	0,191
Probe 4	5,76	0,204	0,23
Probe 5	7,05	0,005	0,255
Probe 6	7,58	0,040	0,263
Probe 7	9,19	0,745	0,293
Probe 8	9,93	0,110	0,309
Probe 9	12,13	0,159	0,357
Probe 10	12,52	0,011	0,363
Probe 11	13,75	0,051	0,376

Anhand der Software *TMV-Lite* wurden die Referenzfeuchten dem jeweiligen $F(\psi)$ -Wert zugeordnet. In Abbildung 1 ist deutlich zu erkennen, dass die Kalibrierpunkte um diese Regressionsgerade gestreut sind. Die Kalibriergerade geht nicht durch den Nullpunkt, sondern schneiden die y-achse bei ca. 0,125 rad. Entlang der Kalibrierfunktion sind Residuen zu erkennen, die in dem Punkt bei einer Referenzfeuchte von 1,3 % (m/m) hoch ist. Die softwareinterne statistische Errechnung ergab einen Korrelationseffizienten r (in der Software „Korrelation“) von 0,998 und eine Reststandardabweichung s_y von 0,235 %.

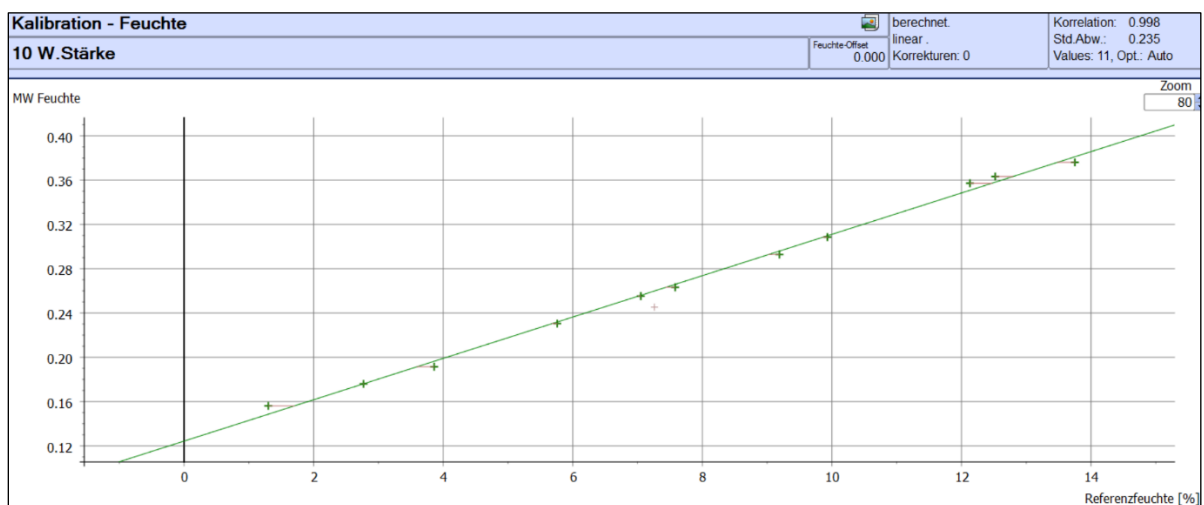


Abbildung 43: Mittels TMV-Lite ermittelte Kalibriergerade für Weizenstärke mit linearen Verlauf (Screenshot)

Die Kalibrierfunktion für die Gerade ist aus der Software nicht ermittelbar. Daher wurden mittels Excel die mathematischen Verfahrensschritte angewendet, um die Funktion (Regressionsgerade) zu erhalten. Die Kalibrierfunktion wurde mit Hilfe einer Ausgleichsgerade näherungsweise bestimmt. Es wurde eine Reststandardabweichung s_y von 0,2482 festgestellt. Die angepasste Regressionsgerade (Kalibrierfunktion) ergab eine Funktion mit $f(\psi) = 0,0186x + 0,1245 \text{ rad}$ (siehe Abbildung 44). Auch diese verläuft nicht durch den Nullpunkt, sondern schneidet die y-Achse bei 0,1245 rad.

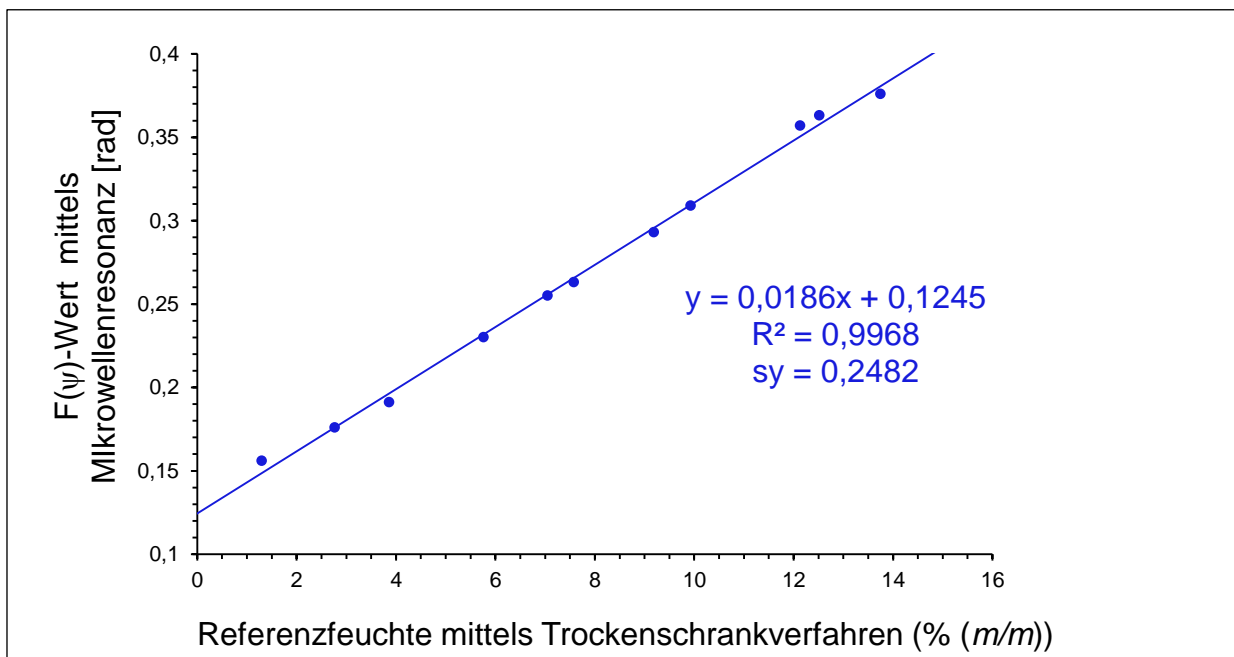


Abbildung 44: Mittels Excel ermittelte Kalibrierfunktion für Weizenstärke (Näherungsweise)

4.3.2 Präzision (*precision*)

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Überprüfung der Wiederholbarkeit (*repeatability*) der **Messpräzision des Mikrowellenresonanz-Messgerätes** vorgestellt. Die statistische Auswertung erfolgt mit den im Kapitel 2.4.3 dargestellten Tests. Die Messwerte wurden aus 8 Referenzproben der Weizenstärke mit unterschiedlichen Feuchtegehalten bestimmt. Aus den 8 Referenzmaterialien wurde jeweils die befüllte Probe mittels 10-Fach-Bestimmung ($n = 10$) unter den in Kapitel 2.4.1 aufgeführten Bedingungen gemessen (siehe Anhang F). Die Verfahrensgrößen für die Probe von W1 bis W8 der Weizenstärke wurden mittels Excel berechnet.

Für den Nachweis einer Normalverteilung der Messwerte wurden der arithmetische Mittelwert und die Standardabweichung entsprechend errechnet. Die Ermittlung des Variationskoeffizienten mit der wurde an dieser Stelle vorgegriffen und in der Tabelle 9 mit aufgeführt. Es sind Standardabweichungen von 0,016 % bis zu % 0,060 % über die Proben von W1 bis W8 festzustellen. Die Variationskoeffizienten des Proben befinden sich alle > 1 %. Im hohen Wassergehalts-Bereich treten besonders niedrige Variationskoeffizienten von 0,17 % (W7) und 0,19 % (W6) auf. Ein deutlicher Zusammenhang zwischen Wassergehalt und dem Variationskoeffizient ist nicht erkennbar.

Tabelle 9: Ergebnisse der Messpräzision

Probe	Feuchtemesswert \bar{y} % (m/m)	Wiederholstandardabweichung s_r % (m/m)	Variationskoeffizient V_k %
W1	3,09	0,025	0,81
W2	4,64	0,016	0,35
W3	6,02	0,033	0,56
W4	8,61	0,033	0,38
W5	9,86	0,055	0,56
W6	12,30	0,023	0,19
W7	13,43	0,023	0,17
W8	14,48	0,060	0,41

Prüfung auf Normalverteilung

Die Prüfung der Werte auf eine Normalverteilung wurde anhand des David-Tests mit der durchgeführt. Für $n = 10$ bei einer Wahrscheinlichkeit von $P = 99$ % wurde aus der Tabelle 10 eine Untergrenze von $g_u = 2,51$ und einer Obergrenze von $g_o = 3,875$ entnommen. Die Prüfgrößen PG liegen für die Probe W1 bis W8 innerhalb der Grenzen g_u und g_o . Im Fall von $g_u \leq PG \leq g_o$ kann mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 % eine Normalverteilung der Werte angenommen werden.

Tabelle 10: Ergebnisse zur Prüfung auf Normalverteilung der Messwerte zur Messpräzision

Probe	Untergrenze g_u	Prüfgröße PG	Obergrenze g_o
W1	2,51	3,2043	3,875
W2	2,51	3,0877	3,875
W3	2,51	3,2934	3,875
W4	2,51	3,0619	3,875
W5	2,51	2,7082	3,875
W6	2,51	3,0185	3,875
W7	2,51	2,5558	3,875
W8	2,51	3,0019	3,875

Test auf Ausreißer

Die Ermittlung von Ausreißern wurde mit dem Grubbs-Test (siehe Kapitel 2.4.2) auf die Messwertreihen angewendet. Der Vergleich mit der Grubbs-Tabelle (siehe Anhang F) ergab für $n = 10$ bei einem Signifikanzniveau von $P = 99\%$ sowie eine kritische Prüfgröße von $G_{krit} = 2,176$ (siehe Tabelle 11). Es ist ersichtlich, dass sich die ermittelten Prüfgrößen für den größten beobachteten Messwert G_p und den kleinsten beobachteten Messwert niedriger als der von der Tabelle entnommene Wert 2,176 sind und daher mit einer Wahrscheinlichkeit von 99% kein Ausreißer vorliegt.

Tabelle 11: Ergebnisse des Ausreißer-Test für die Messwerte der Messpräzision

Probe	Kritische Prüfgröße G_{krit}	Prüfgröße G_p	Prüfgröße G_l
W1	2,176	1,722	1,482
W2	2,176	1,359	1,112
W3	2,176	1,916	1,377
W4	2,176	1,837	1,225
W5	2,176	1,137	1,571
W6	2,176	1,466	1,984
W7	2,176	0,937	1,619
W8	2,176	1,634	1,368

Überprüfung auf Trends

Um einen Anstieg oder Abfall der Messwerte im zeitlichen Verlauf zu überprüfen wird ein Trendtest nach Neumann durchgeführt (siehe Kapitel 2.4.2). Bei einem Signifikanzniveau von $P = 95\%$ und $n = 10$ ergibt sich aus der Tabelle ein kritischer Wert von 1,5023. Die berechneten Prüfgrößen mit Q sind kleiner als den aus der Tabelle entnommenen kritischen Prüfgröße von 1,5023 und weisen deshalb mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% einen Trend auf.

Tabelle 12: Ergebnisse des Neumann-Tests zur Prüfung auf Trends

Probe	Kritische Prüfgröße W_{krit}	Errechnete Prüfgröße W
W1	1,5023	1,1943
W2	1,5023	1,2712
W3	1,5023	0,5179
W4	1,5023	0,3333
W5	1,5023	0,5324
W6	1,5023	0,7025
W7	1,5023	0,2016
W8	1,5023	0,2349

Um im Falle eines Trends die Trendverläufe zu erkennen wurde exemplarisch jeweils eine Messwertreihe aus dem niedrigen, mittleren und hohen Feuchte-Bereich grafisch dargestellt. Siehe hierzu Abbildung 45 bis Abbildung 47.

Bei der Betrachtung der Verläufe der Messwerte ist zu erkennen, dass diese im zeitlichen Verlauf steigen. Während der Trend im Probe W3 nicht eindeutig erkennbar ist, ist er bei dem Probe W5 und W8 stärker ausgeprägt. Der rechnerisch ermittelte Trend, welcher nach dem Neumann-Test berechnet wurde, kann auch grafisch nachvollzogen werden.

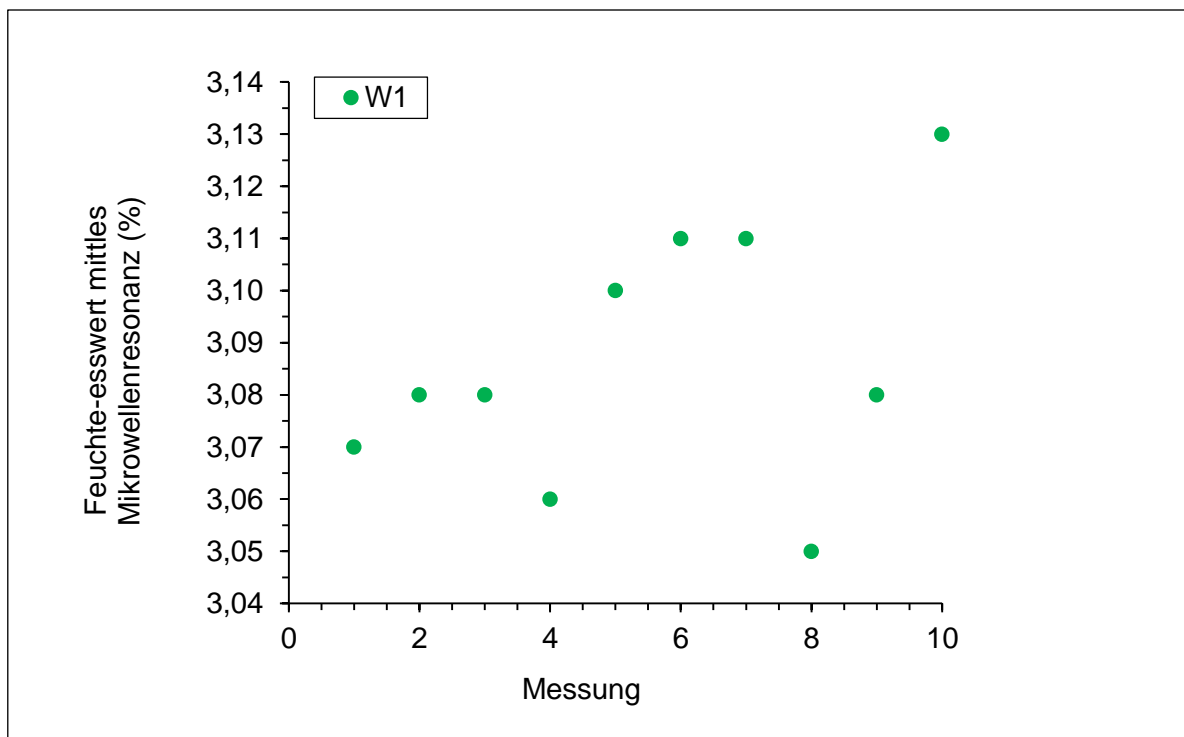


Abbildung 45: Trendverlauf in der Messreihe der Probe W1

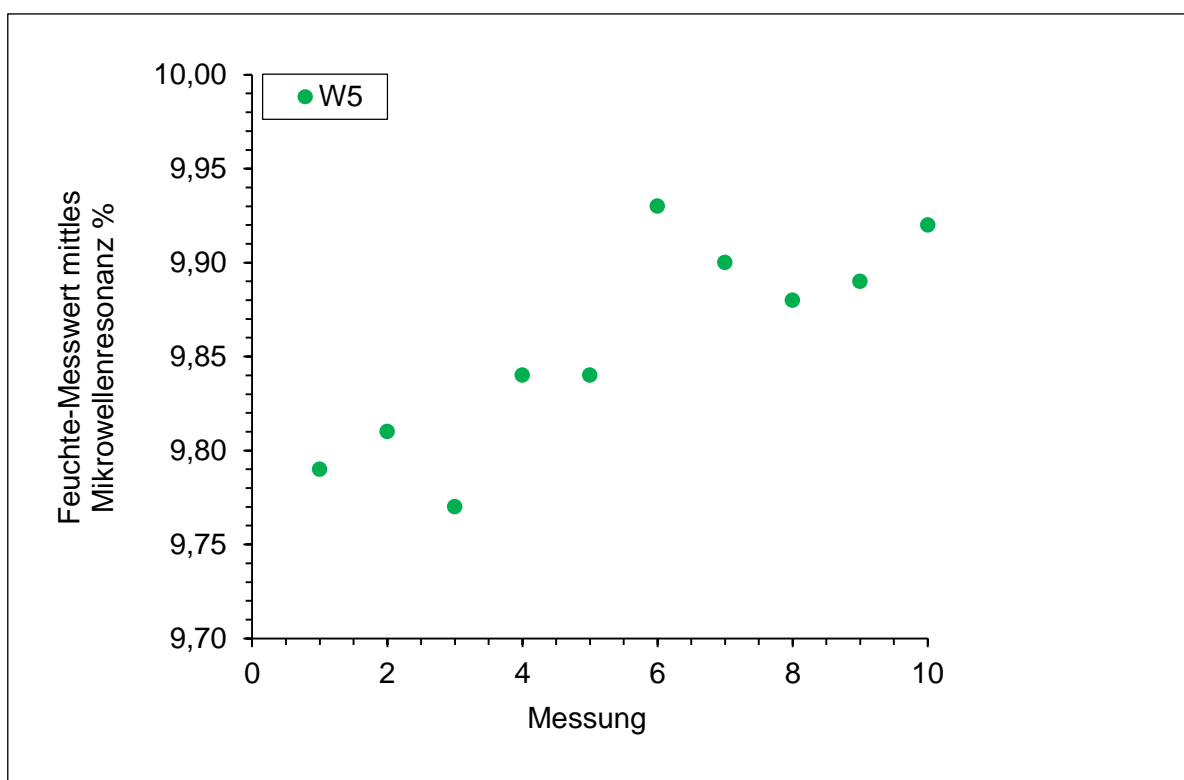


Abbildung 46: Trendverlauf in der Messreihe der Probe W5

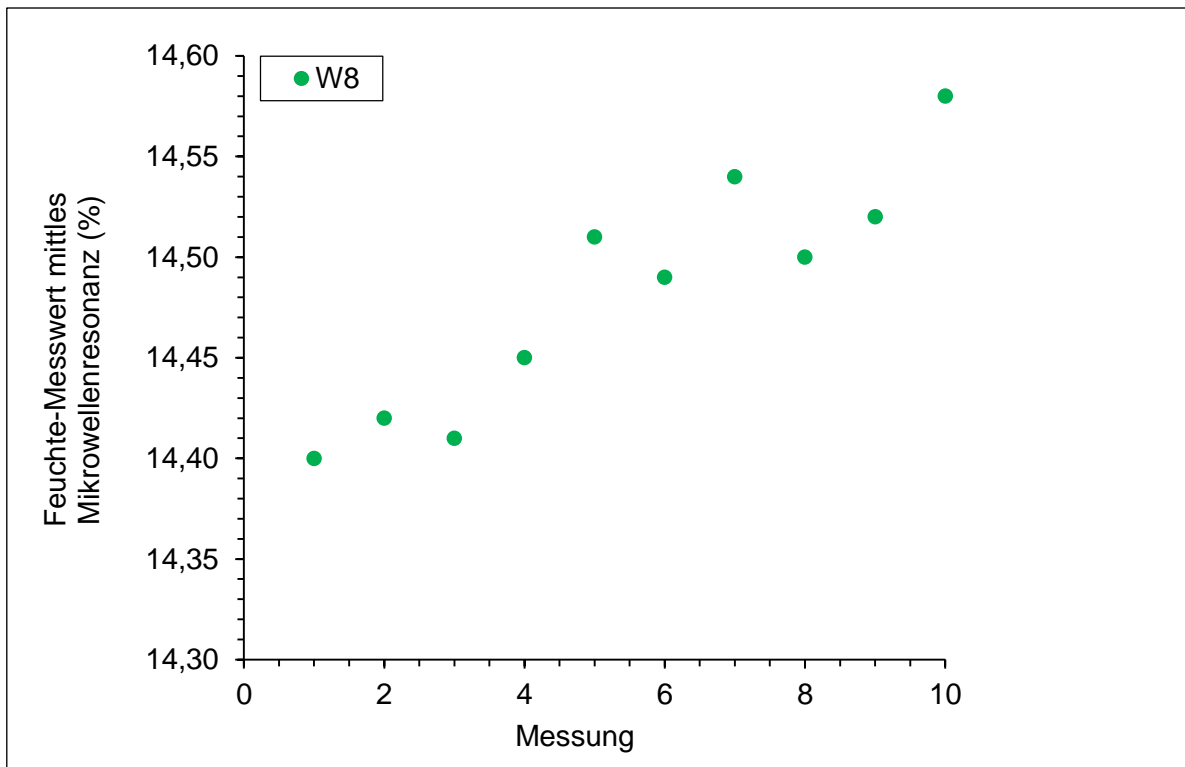


Abbildung 47: Trendverlauf in der Messreihe der Probe W8

Um die Präzision unter Wiederholbedingungen über die gesamte Methode (**Methodenpräzision**) zu erhalten, wurde die Probenbefüllung in die Analyse mit einbezogen. Dabei wurde nach jeder Messung das Referenzmaterial der jeweiligen Probe erneut in das Messgefäß gefüllt und anschließend der Wassergehalt gemessen.

Auf die rechnerische Vorgehensweise wird nicht näher eingegangen, da diese der im Kapitel 2.4.3 vorgestellten Formeln und Vorgehensweise entspricht. Die Grenzen für die Prüfgrößen sind identisch zu die der Messpräzision, da es sich auch hier um eine 10-Fach-Bestimmung handelt. Die Untersuchung der Messpräzision bezieht außerdem die Berechnung der Wiederholgrenze bei einer Wahrscheinlichkeit von $P = 95 \%$ mit ein.

Über die Proben sind unterschiedliche Standardabweichungen von 0,115 % bis 0,232 % beobachtet worden. Sie sind im Vergleich zu den Standardabweichungen der Messpräzision von maximal 0,060 % deutlich höher. Eine Erhöhung ist auch in den Variationskoeffizienten zu beobachten. Sie liegen in einem großen Bereich von 1,09 % bis maximal 4,03 %. Der maximale beobachtete Variationskoeffizient im

Bereich von 1% bis 10% (V/V) liegt bei 4,03 % in der Probe W2. Im Bereich über 10% (V/V) ist ein maximaler Variationskoeffizient von 2,30 % in der Probe W5 festgestellt worden.

Tabelle 13: Ergebnisse der Methodenpräzision

Probe	Feuchte-messwert \bar{y} % (m/m)	Wiederholstandard- abweichung s_r % (m/m)	Variations- koeffizient V_k %	Wiederhol- grenze r % (m/m)
W1	3,02	0,115	3,81	0,33
W2	4,48	0,181	4,03	0,51
W3	6,31	0,205	3,24	0,58
W4	8,63	0,121	1,41	0,34
W5	10,09	0,232	2,30	0,66
W6	12,36	0,228	1,85	0,65
W7	13,37	0,146	1,09	0,41
W8	14,64	0,152	1,04	0,43

Prüfung auf Normalverteilung und Ausreißer

Die berechneten Prüfgrößen für die Überprüfung auf eine Normalverteilung (David-Test) der Werte in Tabelle 14 und auf Vorliegen von Ausreißer (Grubbs-Test) in Tabelle 15 hat ergeben, dass sie sich innerhalb bzw. unter den Grenzen befinden.

Tabelle 14: Ergebnisse zur Prüfung auf Normalverteilung der Messwerte zur Methodenpräzision

Probe	Untergrenze g_u	Prüfgröße PG	Obergrenze g_o
W1	3,875	2,776	2,51
W2	3,875	3,045	2,51
W3	3,875	3,079	2,51
W4	3,875	3,217	2,51
W5	3,875	3,355	2,51
W6	3,875	2,541	2,51
W7	3,875	2,878	2,51
W8	3,875	3,085	2,51

Tabelle 15: Ergebnisse des Ausreißer-Test für die Messwerte der Methodenpräzision

Probe	Kritische Prüfgröße G_{krit}	Prüfgröße G_p	Prüfgröße G_l
W1	2,176	1,284	1,492
W2	2,176	1,600	1,445
W3	2,176	1,862	1,217
W4	2,176	1,188	2,029
W5	2,176	1,458	0,946
W6	2,176	1,647	1,507
W7	2,176	1,775	1,309
W8	2,176	1,457	1,628

Überprüfung auf Trends

Die Untersuchung der Messwerte hinsichtlich eines Trends hat ergeben, dass die kritischen Prüfgrößen von den Proben W2, W3, W4, W6 und W8 mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % überschritten werden. Des Weiteren befinden sich die Werte der übrigen Proben W1, W5 und W7 über den kritischen Werten.

Tabelle 16: Ergebnisse des Neumann-Tests zur Prüfung auf Trends

Probe	Kritische Prüfgröße W_{krit}	Errechnete Prüfgröße W
W1	1,5023	1,8551
W2	1,5023	0,8550
W3	1,5023	0,8032
W4	1,5023	0,5566
W5	1,5023	1,6681
W6	1,5023	1,1585
W7	1,5023	1,5082
W8	1,5023	0,7178

4.3.2 Richtigkeit (trueness)

Der Wassergehalt der hergestellten Referenzmaterialien wurde mit dem Verfahren „ISO 1666:1998“ (Trockenschrank) bestimmt, dessen Ergebnisse (siehe Anhang F) für die Untersuchungen dieses Projektes als die „wahre“ Feuchte angenommen werden. Im Folgenden wurde untersucht, inwieweit die mittels Mikrowellenresonanz ermittelten Messwerte mit dem als angenommen „wahren“ Soll-Feuchte der

Referenzmaterialien übereinstimmen. Die Ergebnisse werden statistisch und absolut betrachtet. Die Berechnung erfolgt der im Kapitel 2.4.2 dargestellten Tests.

Prüfung auf Normalverteilung

Für die Überprüfung der Messwerte auf eine Normalverteilung wurde der David-Test verwendet ($P = 99\%$). Für die Werte des Trockenschränkverfahrens mit $n = 3$ kann eine Obergrenze mit $g_o = 2,000$ und eine Untergrenze von $g_u = 1,737$ aus der David-Tabelle (siehe Anhang F) entnommen werden. Die berechneten Prüfgrößen befinden sich zwischen den kritischen Grenzen. Im Fall von $g_u \leq PG \leq g_o$ kann mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 % eine Normalverteilung der Werte angenommen werden.

Tabelle 17: Ergebnisse zur Prüfung auf Normalverteilung der Messwerte des Trockenschränkverfahrens

Probe	Untergrenze g_u	Prüfgröße PG	Obergrenze g_o
W1	2,000	1,956	1,737
W2	2,000	1,949	1,737
W3	2,000	1,931	1,737
W4	2,000	1,904	1,737
W5	2,000	1,931	1,737
W6	2,000	1,881	1,737
W7	2,000	1,860	1,737
W8	2,000	1,941	1,737

Die relevante obere Grenze mit $g_o = 3,875$ und die Untergrenze von $g_u = 2,51$ wurden von der Tabelle (David-Test) für die Messwerte des Mikrowellenresonanzverfahrens mit $n = 10$ entnommen. Auch die Prüfgrößen PG liegen für die Proben W1 bis W8 innerhalb der Grenzen g_u und g_o (siehe Tabelle 18). Im Fall von $g_u \leq PG \leq g_o$ kann mit einer Wahrscheinlichkeit von 99 % eine Normalverteilung der Werte angenommen werden.

Tabelle 18: Ergebnisse zur Prüfung auf Normalverteilung der Messwerte des Mikrowellenresonanzverfahrens

Probe	Untergrenze g_u	Prüfgröße PG	Obergrenze g_o
W1	3,875	2,776	2,51
W2	3,875	3,045	2,51
W3	3,875	3,079	2,51
W4	3,875	3,217	2,51
W5	3,875	3,355	2,51
W6	3,875	2,541	2,51
W7	3,875	2,878	2,51
W8	3,875	3,085	2,51

Soll/Ist-Vergleich mittels t -Test

Der Soll/Ist-Vergleich der Messwerte aus der Mikrowellenresonanz-Verfahren und der Trockenschrank-Verfahren (Standardverfahren) wurde statistisch anhand des t -Tests durchgeführt. Der Wert t_{gef} wurde (siehe Kapitel 2.4.2) berechnet und in der Tabelle 19 für die verschiedenen Proben festgehalten. Der ermittelte Wert wurde mit dem Wert aus der t -Tabelle für $f = n-1$ bei einer Wahrscheinlichkeit von 95 % $t_{tab} = 2,262$ verglichen. Es wurde festgestellt, dass bis auf die Probe W3 alle anderen t_{gef} -Werte der Proben $t_{gef} \geq t_{tab}$ sind.

Tabelle 19: Ergebnisse des (Sollwert-) t -Tests

Probe	t_{gef}	t_{tab}
W1	28,786	2,262
W2	6,009	2,262
W3	0,125	2,262
W4	4,748	2,262
W5	4,698	2,262
W6	7,456	2,262
W7	6,342	2,262
W8	2,888	2,262

Absolute Differenzen von der Referenzfeuchte

Im Vergleich der absoluten Werte wurden ebenfalls systematische Messabweichungen e_s festgestellt (siehe Tabelle 20 und Abbildung 48). In der Probe W1 ist die größte absolute Messabweichung von 1 % [m/m] beobachtet worden. Die geringste Abweichung mit -0,01 % wurde im Referenzmaterial mit der Referenzfeuchte von 6,32 % beobachtet. Zwischen einer Referenzfeuchte von 6,32 % bis 13,09 % wurden systematisch höhere Werte mit einer maximalen absoluten Abweichung von Maximum 0,51 % festgestellt. Dagegen konnten negative absolute Abweichungen bei einer Feuchte von 4,81 % und 14,11 % ermittelt werden. Mit Ausnahme Probe W1 wurde festgestellt, dass die absolute Abweichungen von der Referenzfeuchte über alle Proben in einem Bereich von – 0,33 % - 0,51 % sind.

Tabelle 20: Ergebnisse der festgestellten systematischen Messabweichungen

Probe	Referenzfeuchte \bar{x} % (m/m)	Messabweichung $e_s = \bar{y} - \bar{x}$ % (m/m)
W1	2,03	1,00
W2	4,81	-0,33
W3	6,32	-0,01
W4	8,45	0,17
W5	9,76	0,33
W6	11,85	0,51
W7	13,09	0,28
W8	14,77	-0,13

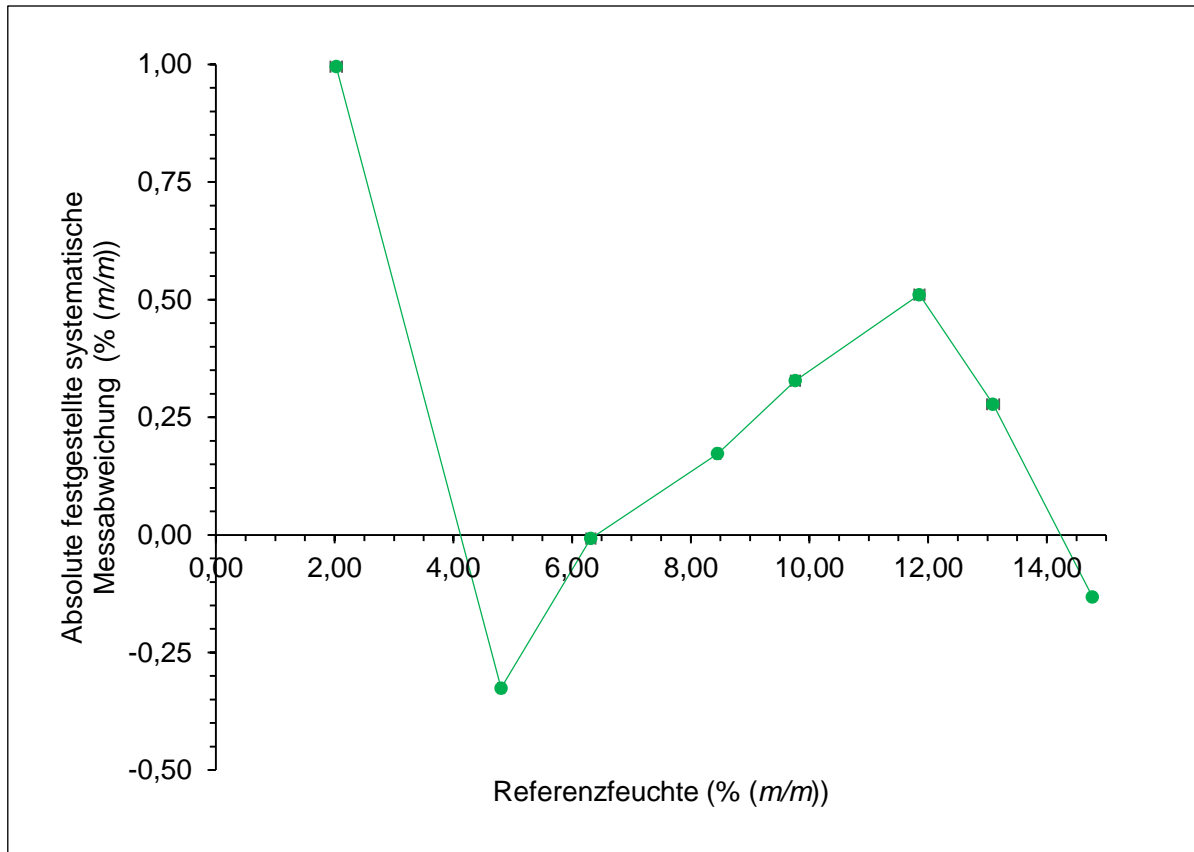


Abbildung 48: Absolute festgestellte systematische Messabweichung von der Referenzfeuchte

In der Abbildung 49 ist zu erkennen, dass die Messwerte der Mikrowellenresonanzmethode sehr nah um die Soll-Gerade schwanken. Die mittels Excel hinzugefügte Ausgleichgerade (grün) zeigt einen nahen Verlauf an der Soll-Gerade, wird aber bei den vorliegenden Daten nicht geschnitten (siehe Abbildung 49).

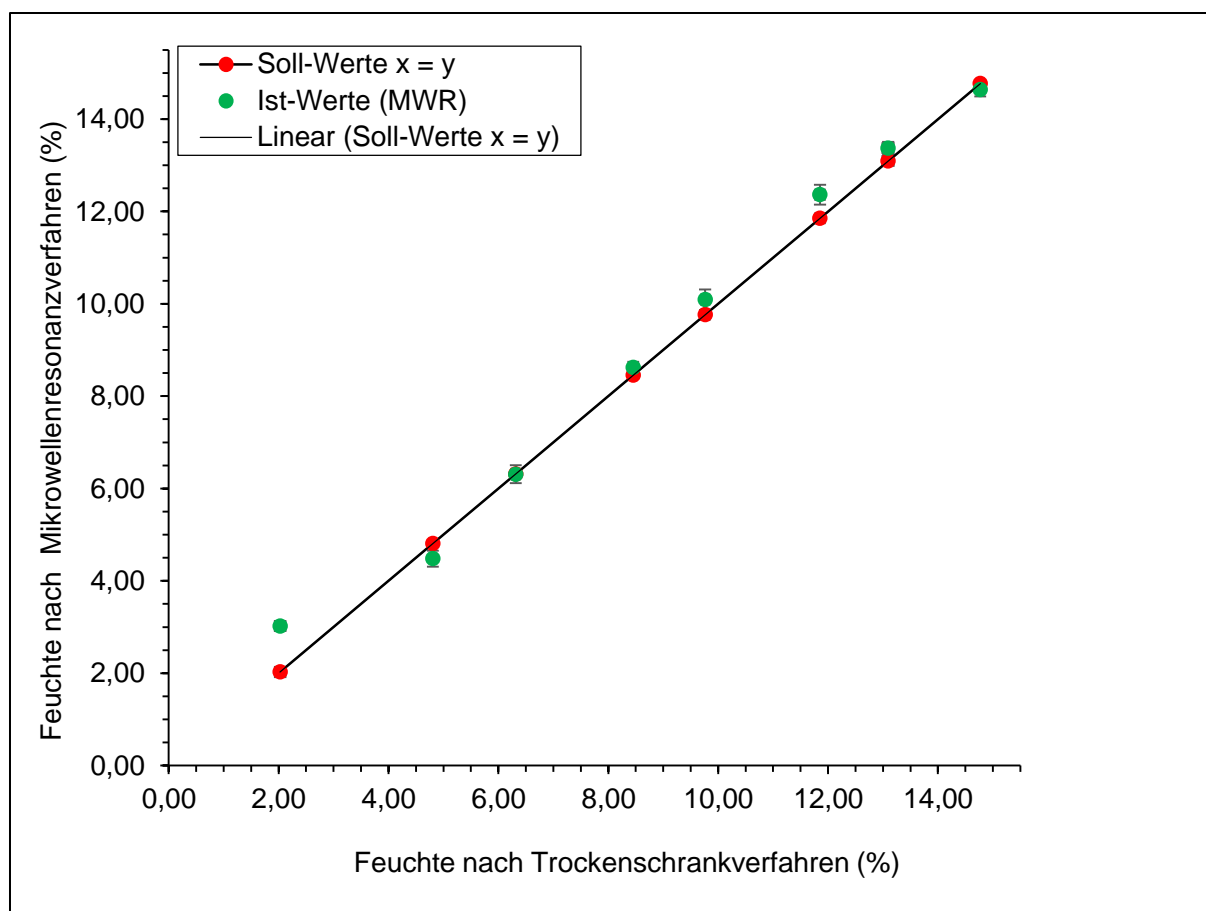


Abbildung 49: Grafischer Vergleich des Mikrowellenresonanzverfahrens mit dem Trockenschrankverfahren

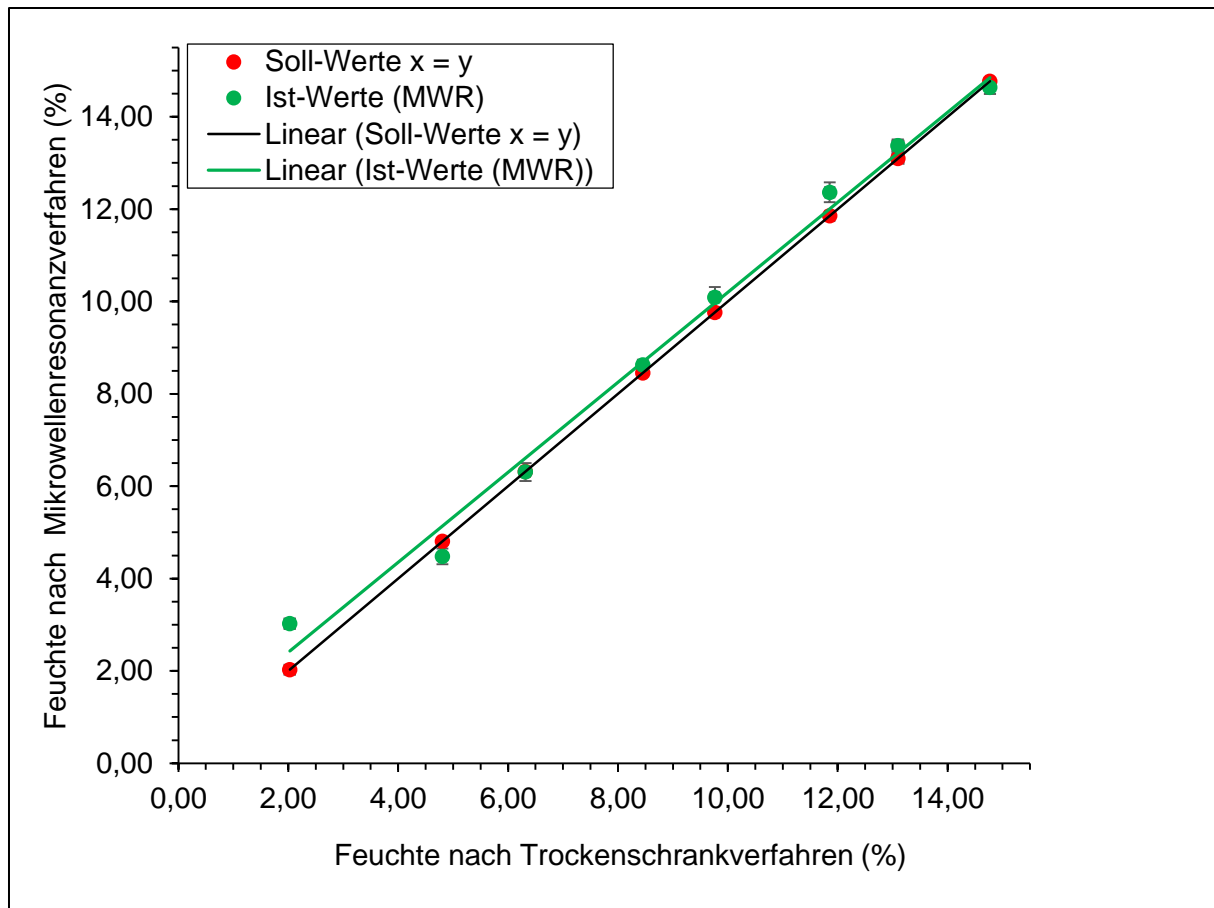


Abbildung 50: Vergleich zwischen dem Mikrowellenresonanzverfahren und dem Trockenschrankverfahren anhand von Soll/Ist-Geraden

5. Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die ausgewerteten Messdaten erläutert. Zunächst wird auf die Auswahl des Verfahrens zur Herstellung der Referenzmaterialien und der Trocknungstemperatur mittels TGA eingegangen. Im nächsten Schritt werden die Ergebnisse der Einflussgrößen diskutiert und mögliche Ursachen untersucht. Im Anschluss wird die Genauigkeit analysiert und die statistischen Daten interpretiert.

5.1 Vorversuche

5.1.1 Auswahl des Verfahrens zur Herstellung der Referenzmaterials

Für die Herstellung der Referenzmaterialien sind insbesondere die Homogenität, die Ausbeute und Kontrollierbarkeit wichtig. Durch die große Ausbeute kann gewährleistet werden, dass die Untersuchungen zwischen den Messmethoden mit einer Stichprobe aus derselben Grundgesamtheit durchgeführt werden können und die Wartezeiten durch Neuherstellung vermieden werden. Die Homogenität sollte gegeben sein, um mögliche Messfehler durch Inhomogenität zu reduzieren und zufällige Fehler aufgrund einer nicht repräsentativen Stichprobe zu eliminieren. Durch die Kontrollierbarkeit ist die Möglichkeit auf einen kurzfristigen Eingriff gegeben, um gezielt die Referenzmaterialien mit einer bestimmten Feuchte herzustellen.

Die Befeuchtung mit dem Exsikkator ist schnell, allerdings ist die Befeuchtung schwer kontrollierbar und mit einer geringen Ausbeute verbunden. Feuchtestandards dagegen erlauben es eine gezielte Feuchtigkeit in der Atmosphäre herzustellen, allerdings ist die Befeuchtung-Dauer sehr hoch und die Ausbeute im Vergleich zum Klimaschrank gering. Außerdem gestaltet es sich schwierig, wenn Referenzmaterialien mit bestimmten Feuchten benötigt werden, die durch die Feuchte-Standards nicht abgedeckt sind. Zudem sind diese Methoden Temperaturschwankungen ausgesetzt, welche einen Einfluss auf die zu einstellende Feuchte im Referenzmaterial hat. Die Diffusion könnte aufgrund der größeren Schichtdicke bei Einsatz von Feuchtestandards oder Exsikkator zur Verlangsamung oder unvollständigen Befeuchtung führen.

Der Klimaschrank stellt mit der schnellen Befeuchtung unter kontrollierten Temperatur-Feuchte-Bedingungen für die Untersuchung eine geeignete Methode dar. Insbesondere wenn ein Referenzmaterial in einem bestimmten Bereich aufgrund

von fehlenden Kalibrationspunkten hergestellt werden muss, kann kurzfristig eine Anpassung erfolgen. Die große Fläche der Glasbretter hat für die Durchführung verschiedene Vorteile. Zum einen wird gewährleistet, dass durch die sehr dünne Schichtdicke das Pulver homogen befeuchtet wird. Ein weiterer Vorteil ist, dass die große Ausbeute von 10 g – 25 g genug Material bietet um verschiedene Untersuchungen mit einer Stichprobe aus der gleichen Grundgesamtheit durchzuführen und eine Vergleichbarkeit herzustellen.

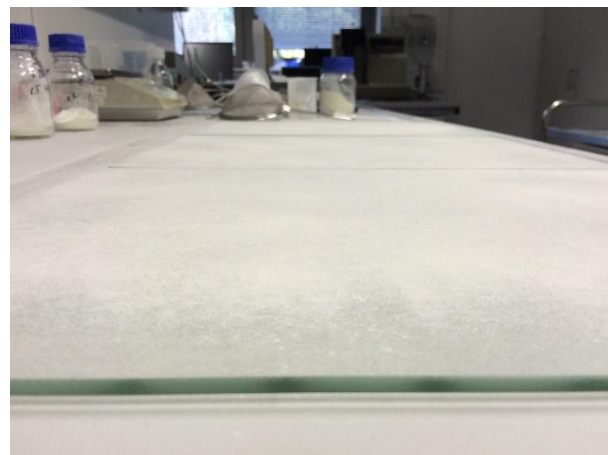
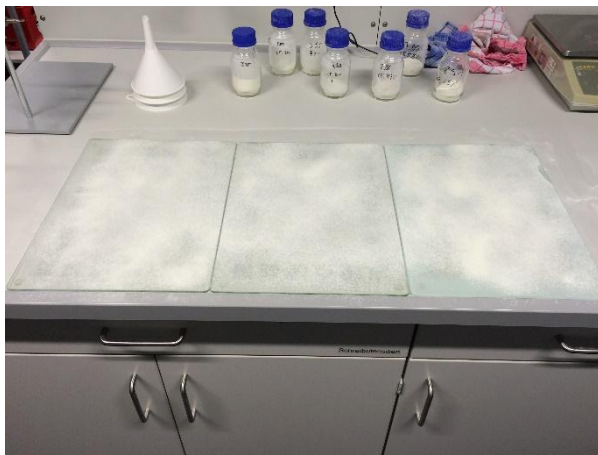


Abbildung 51: Mit Magermilchpulver beschichtete Glasbretter zur Befeuchtung im Klimaschrank

Insgesamt wurden 38 einzelne Referenzmaterialien mit individuellen Feuchten hergestellt (siehe Kapitel 3.2.2). Insbesondere wurden bei der Herstellung von Referenzmaterialien des Magermilchpulvers, ab einer Feuchte von ca. 7 %, Verklumpungen beobachtet. Sofern möglich, konnten diese durch starkes Schütteln der Laborflasche aufgebrochen werden. Zudem wurden in den Proben des Magermilchpulvers starke Veränderungen der Feuchten während der Untersuchung festgestellt.

5.1.2 Festlegung eines Trocknungsprogramms für die Thermogravimetrie Analyse

Aufgrund der komplexen Matrix von pulverförmigen Lebensmitteln ist während der Trocknung nicht eindeutig, ob das Wasser aus der Probe vollständig verdampft, bevor chemische Reaktionen stattfinden (VUATAZ ET AL. 2010) oder ob ein Teil des im Feststoff gebundenen Wassers möglicherweise undetektiert bleibt. Dieses ist insbesondere bei der vielfach als Referenzmethode angewendeten Trockenschrankmethode der Fall.

Hintergrund der Messungen

Um einen genaueren Einblick in die Trocknung zu haben und die Referenzmaterialien exemplarisch auf einen Rest-Wassergehalt zu überprüfen, wurde die Temperatur T_i als Punkt im Minimum der ersten Ableitung des Massenverlustes bestimmt. Es wird angenommen, dass bis zu der Temperatur T_i die Freisetzung der Feuchte und bei Überschreiten dieser Temperatur Massenverluste durch chemische Reaktionen stattfinden. (VUATAZ ET AL. 2010).

Die festgestellten starken endothermen Peaks (Minimum des Wärmestroms) (siehe Abbildung 21 bis Abbildung 23), können dabei auf die Verdampfung des Wassers oder anderen flüchtigen Stoffen (Schmelzen) in Lebensmitteln zurückgeführt werden. Dagegen können die festgestellten exothermen Peaks (Wärmestrom Maxima) auf chemische Reaktionen hinweisen (VUATAZ ET AL. 2010), die bei der Wassergehaltbestimmung nicht erwünscht sind.

Trocknungsprogramm mittels TGA für die Weizenstärke

Es sind deutliche exotherme Reaktionen ab einer Temperatur von 190,51 °C festzustellen, welche durch chemische Zersetzung-Reaktionen, wie der Maillard-Reaktion, hervorgerufen werden können (Abbildung 21). Sie tragen zu einem zusätzlichen Massenverlust bei. Punkt T_i liegt bei der Weizenstärke bei einer Temperatur von 180,09 °C. Nach dem DSC-Signal wurde allerdings ein Ende der endothermen Phase bereits bei 141,25 °C festgestellt. Diese Temperatur liegt der Referenzmethode mit 130 °C nahe, sodass wahrscheinlich ähnliche Ergebnisse wie aus der Referenzmethode zu erwarten sind. Da bei 180,09 °C keine starken exothermen Reaktionen erkennbar sind, wird stattdessen diese Temperatur für die Trocknung der Referenzmaterialien der Weizenstärke verwendet. Die Probe wird mit einer Heizrate von 5 °C/min auf eine Temperatur von 180°C erhitzt und isotherm für 90 min getrocknet.

Trocknungsprogramm für das Magermilchpulver

Die festgestellten starken exothermen Peaks können durch chemische Zersetzungs-Reaktionen verursacht werden (siehe blaue Kurve in Abbildung 22), was auch durch den starken Anstieg der abgeleiteten Massenverlust-Kurve deutlich wird. Nach (VUATAZ ET AL. 2010) ist der erste Peak auf die Laktose-Kristallisation und der zweite Peak bei ca. 200°C auf die nicht enzymatische Bräunungsreaktion

zurückzuführen. Das Ende der endothermen Reaktion liegt nahe dem Punkt T_i , welche bei einer Temperatur von 126 °C liegt. Basierend auf diesen Ergebnissen, wird ein Trocknungsprogram mit einer Heizrate von 5 °C/min bis zu einer Temperatur von 126 °C und direkt anknüpfender isothermen Phase von 120 min bestimmt. Die Trocknungstemperatur ist deutlich höher als die des Trockenschrankverfahrens bei 102 °C/min.

Trocknungsprogramm für das Hühnereiweißpulver

Ähnlich wie bei der Weizenstärke befindet sich bei dem Hühnereiweißpulver der Punkt T_i und der Endpunkt der endothermen Reaktionen nicht bei einer ähnlichen Temperatur. Der Punkt T_i befindet sich bei einer Temperatur von 145,40 °C, während schon ab 124,29 °C deutliche exotherme Reaktionen stattfinden. Da letzteres nicht erwünscht ist, wird die maximale Trocknungstemperatur auf 125 °C mit einer Heizrate von 5 °C/min und einer isothermen Trocknungsphase von 240 min festgelegt. Die zweite festgestellte endotherme Reaktion, bei einer Temperatur von 210 °C, kann auf eine weitere Freisetzung von gebundenem Wasser mit einer hohen Bindungsenergie wie z.B. Kristallwasser deuten.

Es ist anzumerken, dass bei den Messdurchführungen vermehrt Messfehler bei der Angabe des Gewichtes der Thermowaage aufgetreten sind. Trotz Tarieren der Aluminium-Pfannen vor den Messungen und Kalibrierung mit Referenzgewichten sind weiterhin Fehler aufgetreten. Daher wurden Messungen wiederholt. Eine Korrektur des Gewichtes bzw. Massenverlustes war nachträglich im Diagramm bezogen auf den Massenverlust in % (m/m) Massenprozent möglich.

5.2 Einflussgrößen

Nachfolgend werden die festgestellten Veränderungen der Messwerte näher erläutert. Die absoluten Messwerte hängen von der zugrunde liegenden Kalibrierung ab. Um die Objektivität und die Erkennbarkeit von Systematiken zu erhöhen, werden die Messwerte an einigen Stellen als $F(\psi)$ -Wert diskutiert, welche nicht von der Kalibrierung beeinflusst werden.

5.2.1 Probentemperatur

Die vorliegende Untersuchung ergab, dass die Messwerte durch die Temperatur beeinflusst werden. Da die Angabe in der Feuchte in Massenprozent % (m/m) spezifisch von den unterschiedlichen Kalibrierungen abhängen (siehe Anhang E), werden zur Beurteilung der möglichen Zusammenhänge die $F(\psi)$ -Wert herangezogen. Damit soll der Einfluss auf den Messwert objektiver beurteilt werden können. Anschließend wird auf die praxisrelevanten absoluten Feuchteangaben in % (m/m) eingegangen.

Es lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Probentemperatur und dem Messergebnis erkennen: Mit zunehmender Probentemperatur steigt der gemessene Wassergehalt in % (m/m) und als der $F(\psi)$ -Wert (rad) (siehe Abbildung 24 bis Abbildung 28). Diese Beobachtung wurde bei der Weizenstärke, dem Milchpulver und dem Hühnereiweißpulver über den niedrigen, mittleren und hohen Feuchtebereich zwischen von 1 % bis 12 % festgestellt. Ein zunehmender $F(\psi)$ -Wert deutet auf eine höhere Verschiebung der Resonanzfrequenz und Absorption der Mikrowellen durch die Wassermoleküle hin, welcher als dielektrischer Verlust („Dämpfung“) in den $F(\psi)$ -Wert eingeht. Da die dielektrischen Eigenschaften oder Bindungszustände des Wassers in Feststoffen von der Temperatur beeinflusst werden, war eine Veränderung der Messwerte zu erwarten (siehe Kapitel 2.3.2). Durch die Erhöhung der Temperatur in einem Stoff gelangen nach der Brownschen Molekularbewegung die Moleküle in einen intensiveren Bewegungszustand. Dieses führt zu einer Auflockerung der chemischen und physikalischen Bindungen in einem Feststoff, sodass weniger Energie benötigt wird um intermolekulare Beziehungen zu überwinden.

Einfluss der Temperatur auf das *freie* Wasser

Die thermische Bewegung der *freien* Wassermoleküle führt dazu, dass die Ausrichtung der permanenten Dipole dem von außen wirkenden elektrischen Feld entgegenwirkt (FIGURA 2004). Daher sinken die dielektrischen Eigenschaften mit steigender Temperatur in Form der Permittivitätszahl des freien Wassers, welche als realer Teil ϵ' in die komplexe Permittivität ϵ_0 eingeht (SAHIN und SUMNU 2006). Bezogen auf das Messsystem wäre eine Abnahme des $F(\psi)$ -Wertes durch die geringere Polarisierbarkeit der Wassermoleküle zu erwarten gewesen, da im Resonator weniger Wasser durch eine theoretisch geringere Permittivität detektiert

werden würde. Da dieses Verhalten nicht identifiziert worden ist, sollten auch die Auswirkungen des gebundenen Wassers berücksichtigt werden.

Einfluss der Temperatur auf das gebundene Wasser

Bedingt durch die Zunahme der inneren Energie, könnte eine Temperaturerhöhung auch die Bindung der Wasserdipole im gebundenen Zustand im Feststoff reduzieren und diese in eine höhere Beweglichkeit versetzen (reziprok bei einer Temperaturabnahme). Dies könnte dazu führen, dass quantitativ mehr Wassermoleküle aufgrund der mobileren Zustände des Wassers im Feststoff detektiert werden (KUPFER 1997) und einen steigenden Messwert erklären könnten.

Dieser Erklärungsansatz kann mit den Feststellungen von KLEIN (1997) bestätigt werden: „(...) In vielen Fällen [vergrößert sich] bei einer Temperaturerhöhung die Anzahl der am Rotationsprozess beteiligten Wassermoleküle [im Material]“. Das resultiert in einem intensiveren dielektrischen Verlust und Phasenverschiebung durch die mobilisierten Wassermoleküle des gebundenen Wassers und so zu einem höheren Messsignal als $F(\psi)$ -Wert entsprechend mit den in Kapitel 2.3.5 erklärten Hintergründen. Chemisch gebundenes Wasser dürfte allerdings unberührt bleiben, da dieses eine besonders hohe Bindungsstärke aufweist.

Die dargestellten Effekte können gleichzeitig auftreten. JONES und OR (2005) stellen in Untersuchung zur dielektrischen Eigenschaften fest, dass die thermodielektrischen Effekte auf das Wasser eine Folge des Wechselspiels beider dargestellter Effekte sein kann. Daraus resultieren zwei für das Messsystem mittels Mikrowellenresonanz entscheidende Modifikationen der komplexen Permittivitätszahl bei steigender Temperatur.

Temperaturempfindlichkeit mit zunehmendem Wassergehalt

In der Frage des Auswirkungsgrades kann angenommen werden, dass der Einfluss durch die erhöhte Anzahl an verfügbaren Wassermolekülen, die in Rotation versetzt werden können, in dem untersuchten Feuchtebereich einen größeren Einfluss hat als die Verringerung der Permittivitätszahl des freien Wassers durch die steigende innere Energie der Wassermoleküle im Feststoff. Andernfalls wäre eine deutliche Abnahme

des Messwertes erkennbar gewesen. Tatsächlich ist der inhibierende Temperatureinfluss auf den Realteil der Permittivität erst bei einem größeren Temperaturgradienten von Relevanz (FIGURA 2004). Es ist daher möglich, dass bis Erreichen dieses Punktes eine Zunahme der Polarisierbarkeit (Realteil der Permittivität) zusätzlich zur Zunahme der Messergebnisse führen könnte. Dieser Fall könnte Eintreten, da durch die lockeren Bindungen mehr polarisierbares Wasser vorhanden ist und als Folge die Permittivität steigt.

Es wurde außerdem festgestellt, dass mit zunehmendem Wassergehalt die Differenzen vom jeweiligen $F(\psi)$ -Vergleichswert in der Weizenstärke, dem Milchpulver und dem Hühnereiweißpulver zunehmen (siehe Abbildung 27). (STUCHLY 1970) kam zu ähnlichen Ergebnissen und schlussfolgert, dass mit zunehmendem Wassergehalt der Einfluss der Temperatur auf die dielektrischen Eigenschaften des Materials steigt. Diese Untersuchungen können bestätigen, dass die Temperaturempfindlichkeit in der vorliegenden Untersuchung mit zunehmendem Wassergehalt im Feststoff steigt. Es treten dabei Differenzen von bis 0,061 rad auf, die je nach Kalibrierung einen unterschiedlichen Einfluss auf den Messwert haben können (siehe Abbildung 29). Beispielsweise wurden bei einer Temperaturdifferenz von 10°C Veränderungen zum Vergleichswert von bis zu 0,74 % (Hühnereiweißpulver), 0,96 % (Weizenstärke) und 1,10 % (Magermilchpulver) mit der zugrunde liegenden Kalibrierung festgestellt. Ausgehend von dem vorangegangenen Erklärungsansatz sollte auch hier die Bindungsformen des Wassers bei unterschiedlichen Wassergehalten untersucht werden.

Auswirkung des Wassergehalts auf die Permittivität

Bei der Trocknung von Lebensmitteln (z.B. bei der Pulverherstellung) sinkt der Anteil des freien Wassers, sodass in niedrigen Feuchteniveaus der Anteil an gebundenem Wasser steigt (siehe Kapitel 2.1.4). Mit abnehmendem Wassergehalt steigt auch die Bindungsenergie dieser Wassermoleküle und ist im niedrigen Feuchtebereich sehr stark (RÜCKOLD ET AL. 2000), weil sie an der Partikeloberfläche als einlagige monomolekulare (*1st layer*) Wasserbelegung vorliegen. Diese Bindungskräfte wirken sich dabei hemmend auf die Permittivität aus, da diese Wassermoleküle sich nicht dem elektrischen Feld orientieren können, was zu einer geringeren Phasenverschiebung und dielektrischen Verlust führt (JONES und OR, 2005).

Gegenteilig wird mit zunehmenden Feuchtegehalt die Bindungsstärke (steigende Mobilität) des Wassers mit dem Partikel immer geringer, da die Distanz zur Partikeloberfläche oder Kapillaren mit zunehmender Wasserbeladung größer wird, sodass es mobiler ist (KRASZEWSKI 1980). Die Bindungsstärke wird mit abnehmender Belegung bzw. abnehmendem Wassergehalt geringer (KUPFER 1997). Die Auswirkungen nehmen dabei mit immer zunehmenden locker gebundenem Wasser zu (KRASZEWSKI 1980). Dieses könnte auch zu einer höheren Permittivität bei den untersuchten Referenzmaterialien führen und sich durch höhere dielektrische Verluste äußern. Mit diesem Ansatz kann auch der Zusammenhang erklärt werden, dass mit zunehmenden Wassergehalt bzw. Beschichtung die Temperaturempfindlichkeit zunimmt. Dieser Effekt wird exemplarisch in folgender Abbildung anhand der Distanz zur Feststoffoberfläche und der vorliegenden Permittivität veranschaulicht.

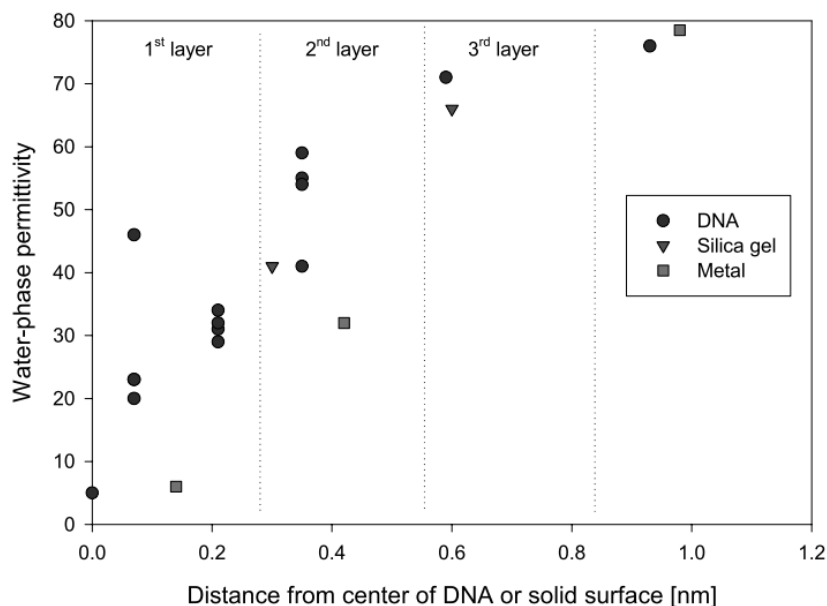


Abbildung 52: Veränderung der Wasser-Permittivität in Abhängigkeit der Distanz zur Feststoffoberfläche (JONES und OR 2005)

Es ist wahrscheinlich, dass die Veränderungen der Permittivität mit zunehmendem Wassergehalt und zunehmender Temperatur nicht für jedes Produkt identisch ist, sondern aufgrund der Wasser-Bindungsformen, der Matrixzusammensetzung (Proteine, Salz) sowie der Partikelgeometrie unterschiedlich sein könnten. Die Anteile des freien und gebundenen Wassers können bei gleichem Wassergehalt aufgrund

der produktspezifischen Matrix verschieden sein (siehe Kapitel 2.1.4). Daher war es zu erwarten, dass Unterschiede in den Messwerten zwischen den pulverförmigen Lebensmitteln im gleichen Wassergehalt-Bereich wie in den Untersuchungen aufgetreten sind (siehe Abbildung 27). Der Einfluss der Temperatur ist damit spezifisch. Dieses wird auch durch die nicht linear verlaufenden Permittivitäts-Änderungen mit zunehmendem Wassergehalt deutlich (hier exemplarisch dargestellt für Maisstärke)

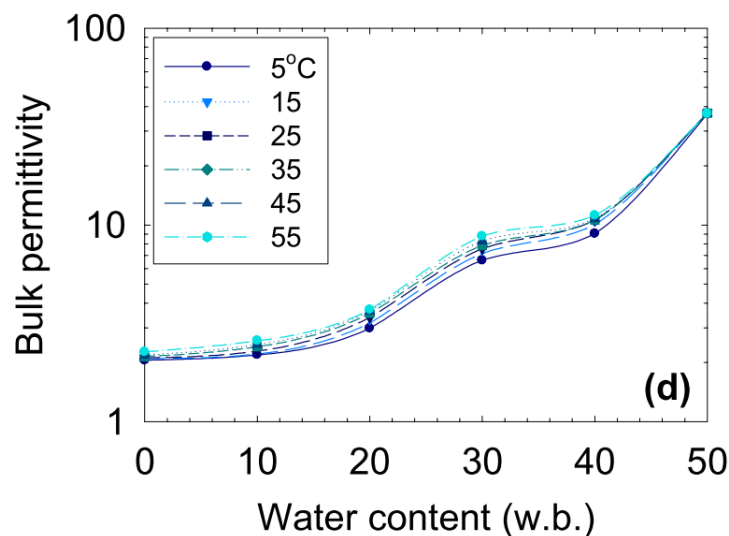


Abbildung 53: Veränderung der Permittivität bei Temperaturerhöhung in Abhängigkeit des Wassergehalts in Maisstärke (JONES und OR 2005)

Einfluss der Kalibrierung auf die Veränderung der Messwerte

Weiterhin werden die Differenzen bei der Betrachtung der absoluten Werte von der Kalibrierung beeinflusst und könnten auch aufgrund der Temperaturerhöhung vom „wahren“ Wert stark abweichen. Dieses wird insbesondere bei Betrachtung des Magermilchpulvers mit der geringen Differenz vom Vergleichswert mit 0,02 % bei einer Feuchte von 9,37 % deutlich, da in diesem Bereich die Kalibrierungskurve sehr steil läuft und wahrscheinlich mathematisch nicht mehr zuverlässig definiert werden kann.

Es ist zu berücksichtigen, dass die Wassergehalte in den jeweiligen Bereichen (niedrig, mittel, hoch) zwischen den Lebensmitteln nicht identisch sind, welches auf die Schwierigkeit der Vorbereitung der Referenzmaterialien zurückzuführen ist. Ein direkter Vergleich der jeweiligen Differenzen zum Vergleichswert zwischen den Produkten ist daher schwierig. Es liegt damit noch ein noch komplexes Feld in der

Forschung vor, zumal keine strikte Differenzierung zwischen gebundenem und freiem Wasser vorgenommen werden kann (JONESUNDOR 2005) und die Modifikationen in den dielektrischen Eigenschaften der Partikel unterschiedlich sein können.

Ableitungen für die Praxis

Der Einfluss der Temperatur auf das Messergebnis wurde durch die großen Temperaturdifferenzen von bis zu 25°C dargestellt, welche in der Praxis durchaus vorzufinden sind. Zum Beispiel kann die Temperatur in einer Lagerhalle 10°C, in einer Raumtemperatur von 20°C oder in einer Produktionshalle 35°C betragen. Die Untersuchungen enthielten immer mindestens ein Referenzmaterial mit dem produktspezifischen Standard-Wassergehalt: Weizenstärke > 15%, Milchpulver > 4,5% und Hühnereiweißpulver > 8%. Die Ergebnisse sind somit auf die Praxis übertragbar. Bei einer Korrektur des Messfehlers muss ein Korrekturwert in Abhängigkeit der Feuchte berücksichtigt werden. Die Implementierung in Abhängigkeit der Feuchte ist allerdings mit der Software *TMV-Lite* nicht möglich. Eine Korrektur auf Basis der $F(\psi)$ -Werte könnte umgesetzt werden, zumal die Verläufe einen linearen Charakter bei einer Temperaturerhöhung zeigen.

Allerdings treten diese großen Temperaturgradienten nur auf, wenn das Messgerät in einer Umgebung eingesetzt wird für die es nicht kalibriert wurde. Daher wird empfohlen die produktspezifische Kalibrierung auf Grundlage der Umgebungstemperaturen bzw. der Bedingungen durchzuführen, bei der später gemessen wird. Dieses ist insbesondere bei der Durchführung der Kalibrierung entscheidend, welche die Basis für richtige Ergebnisse darstellt. Der Verlauf der Kalibriergerade wird durch Temperaturveränderungen stark geprägt und wird im $F(\psi)$ -Diagramm mit zunehmender Temperatur auf der y-Achse verschoben.

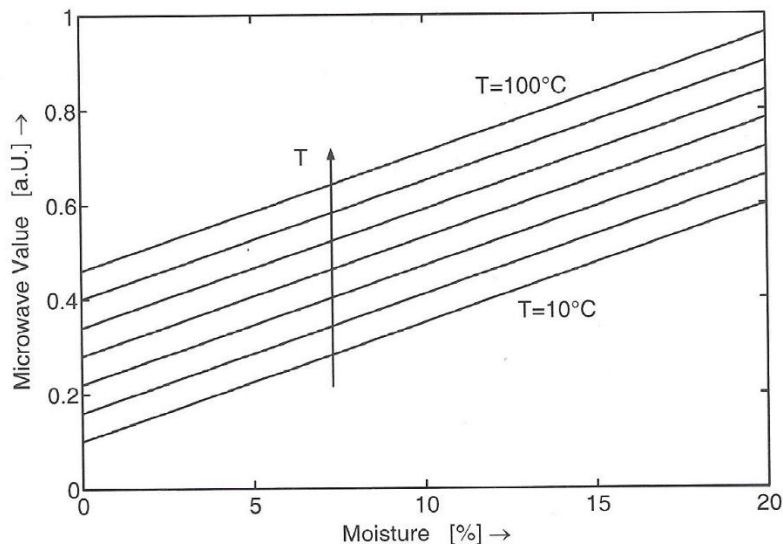


Abbildung 54: Kalibrierung für ein Produkt über einen Temperaturbereich von 10 °C bis 100 °C (HAUSCHILD 2005)

Für die Messdurchführungen sollte der Kontakt des Messgefäßes mit der Hand so gering wie möglich gehalten werden. Die dünne Materialstärke des Proberöhrchens würde eine Übertragung der Körperwärme ermöglichen und könnte an der inneren Grenzfläche die Temperatur des Messobjekts verändern. Auffallend ist, dass das gehäuseinterne Thermometer die Temperatur lediglich bei der Leermessung überprüft und nicht nachdem das Messobjekt in der Messkammer platziert wurde, sodass keine Information über die Probentemperatur für das Messgerät vorliegt.

5.2.3 Dichte

Der Einfluss der Dichte wirkt sich auf die untersuchten Referenzmaterialien im unterschiedlichen Maße aus. Bei Milchpulver sind sehr geringe Veränderungen des Messwertes, selbst bei einer 10-fachen Aufklopfung, zwischen einer Feuchte von 4,3 % und 9,34 % festgestellt worden (siehe Abbildung 35). Bei den Versuchsbedingungen unter den die Messungen durchgeführt worden sind, kann eine Dichteunabhängigkeit für das Magermilchpulver angenommen werden. Als Schlussfolgerung wäre eine Kompensierung der Dichte möglich.

Für die Weizenstärke und das Hühnereiweißpulver wurden stärker ausgeprägte Dichteinflüsse festgestellt. Die Veränderung der Dichte wurde durch das Aufklopfen einer unverdichteten Probe simuliert. Dabei ist die Schüttdichte eine der primären Störgrößen bei der Messung von Feuchte in Feststoffen und kann bei pulverförmigen

Feststoffen verstärkt auftreten (KUPFER 1997). Zum Zeitpunkt der Messung wurden keine starken Temperaturveränderungen festgestellt. Eine signifikante Beeinflussung durch die Temperatur kann daher ausgeschlossen werden und eine starke Inhomogenität der Referenzmaterialien ist ebenfalls unwahrscheinlich, da der Effekt bei allen genannten Referenzmaterialien festgestellt wurde.

Mögliche Ursachen für steigende Messwerte

Mit Ausnahme von der Weizenstärke, bei einem Vergleichswert von 12,70 %, wurde dagegen bei den anderen Referenzmaterialien mit zunehmender Kompression ein steigender Messwert festgestellt (siehe Abbildung 34 und Abbildung 36). Die auffällige einzelne Abnahme in der Weizenstärke kann möglicherweise durch eine starke Abnahme der Füllhöhe (siehe Kapitel 5.2.4) oder durch einen Fehler im Verdichtungstest herrühren. Die steigenden Veränderungen zum Vergleichswert können verschiedene Ursachen haben. In anderen Untersuchungen wurde festgestellt, dass eine Verdichtung der Probe ein höheres Messergebnis im Feststoff auch vortäuschen kann. (KUPFER 1997) führt steigende Messergebnisse mit zunehmender Verdichtung auf eine Verstärkung der Wasserbahnen im Schüttgut zurück, in Folge dessen es zu einen verbesserten Kontakt zwischen Wasserfilmen der Partikel kommt.

Das Schüttgut liegt in dem Messgefäß im unverdichteten Zustand mit Lufthohlräumen vor (FIGURA 2004). Bei einer Verdichtung werden die Abstände zwischen den Partikeln verringert und die luftgefüllten Hohlräume durch Einrütteln verkleinert. Es trägt dazu bei, dass mehr Wassermoleküle sich auf ein definiertes Volumen im Messkanal befinden und daher quantitativ mehr Wassermoleküle verfügbar sein könnten. Da die Masse jeweils in den A-Wert und B-Wert als Dichte eingeht, könnte der zunehmende Messwert mit steigender Dichte im Messgefäß erklärt werden, aber auch einen Resteinfluss der Dichte schlussfolgern.

Durchführung der Verdichtungstests

Ein Resteinfluss bzw. nicht vollständige Kompensation der Dichte könnte möglich sein. Dafür sprechen die festgestellten Abweichungen. Zudem verlaufen die Geraden im *A/B*-Diagramm nicht durch den Nullpunkt. Daher wird versucht, diesen Fehler

durch den Offset zu kompensieren, welcher nach Erfahrungswerten und subjektiv erfolgt. Im Handbuch oder in der Bedienungsanleitung wird dieses nicht erwähnt.

Die Streuungen der Schnittpunkte im A/B -Diagramm sind vor der Korrektur sehr hoch und verlaufen größtenteils nicht durch den Nullpunkt, was allerdings eine Voraussetzung ist. Diese kann bei Betrachtung eines engeren Konzentrationsbereiches kleiner ausfallen. Im Gegensatz zur Weizenstärke und zum Hühnereiweißpulver liegen die Geraden im Diagramm und die Punkte auf den Geraden des Milchpulvers nah einander. Es muss überprüft werden, ob dieses eine Voraussetzung beim Verdichtungstest mit einem großen Feuchtebereich ist. Zudem sind Fehler in den Messungen möglich, wenn nicht das Messgefäß vollständig befüllt ist und dieses beim Rütteln unerkant bleibt. Die erwartete Abnahme der Veränderung der Messwerte durch die Kompression, sodass nach einer gewissen Dichte die Zunahme nur noch minimal ist, wurde bei einer 10-fachen Aufklopfung nicht erkennbar. Deshalb könnte möglicherweise eine noch stärkere Kompression eine bessere Dichtekompensation liefern. Die Bestimmung der Dichte gehört nicht zum Funktionsumfang des Messgeräts MW 1150. Daher ist für eine vollständig dichteunabhängige Messung mit dem Messgerät *Tews Elektronik MW 1150* ein Verdichtungstest Voraussetzung. Im optimalen Fall erfolgt mit dem Test eine Entkopplung des Dichteeinflusses von der Feuchte.

Einfluss des Wassers auf die Schüttdichte

Viele verschiedene Faktoren, wie die Feststoffdichte, Form, Größe und Oberflächeneigenschaft der Partikel können die Schüttdichte beeinflussen (FIGURA 2004). Die Korngröße kann ebenfalls unter einem Dichteeinfluss die Genauigkeit einer Messung verändern (KUPFER 1997). Dazu können sich auch die Faktoren mit steigendem Wassergehalt verändern (siehe Schüttdichte in Abbildung 34 und Abbildung 36). Durch die hohen Feuchten drücken die mit Wasser belegten Körner sich gegenseitig auseinander, was zu einer Verringerung der Schüttdichte führt (KUPFER 1997). Es wurden außerdem geringe Veränderungen des Messwertes im sehr niedrigen Feuchtebereich festgestellt. Dieses könnte damit erklärt werden, dass bereits im unverdichteten Zustand ein nahezu maximaler Grad der Komprimierbarkeit erreicht wird (BARBOSA-CÁNOVAS ET AL. 2005) und daher durch weiteres Aufklopfen nur geringe Schwankungen verursacht werden.

Da all diese Faktoren nicht vollständig kontrolliert werden können, unterstreicht dieses die Wichtigkeit einer dichteunabhängigen Messung mittels Mikrowellenresonanz. Eine Systematik des Einflusses der Schüttdichte könnte in Abhängigkeit vom Wassergehalt in Form einer Dichtekalibrierung festgestellt werden, sofern eine Implementierung der Werte in die Software möglich ist.

Überblick

Während ausgeprägte Veränderungen der Messwerte bei Kompression des Pulvers nicht festgestellt wurden, wurden bei der Weizenstärke und dem Hühnereiweißpulver mögliche Resteinflüsse in Höhe von maximal 0,16 % festgestellt. Dieses wurde aber nur jeweils bei einem Feuchteniveau beobachtet. Alle anderen Veränderungen der Messwerte der untersuchten Referenzmaterialien sind mit $> 0,1$ % ebenfalls sehr gering. Der Verdichtungstest beeinflusst dabei die Güte der Kompensation. Für eine genaue Quantifizierung müssen umfassendere Untersuchungen mit mehr Feuchtstufen vorgenommen werden. Zu berücksichtigen ist zudem, dass der Grad der Aufklopfung bzw. der Anpressdruck in den Untersuchungen unterschiedlich sein kann. Es ist zu beachten, dass der Einfluss stärker ausgeprägt sein kann, wenn die Probe erneut vor jeder Messung befüllt wird. In anderen Untersuchung wurde zudem festgestellt, dass eine Korrektur insbesondere bei inhomogenen Verteilungen im Proberöhrchen nicht immer möglich sind (KNÖCHEL ET AL. 2001).

Wenn ein Zusammenhang zwischen der Schüttdichte und einem veränderndem Messergebnis in der Praxis festgestellt wird, muss berücksichtigt werden, dass eine Verdichtung der Probe auch aufgrund der aufgedrückten Kappe im Messgefäß möglich ist. Eine Verdichtung ist in der Praxis während des Transports der Probe nicht immer vermeidbar.

5.2.4 Füllhöhe

Bei allen Produkten sind Veränderungen der Messwerte bei Abnahme der Füllhöhe mit dem Pulver im Messgefäß festgestellt worden. Bis zu einem Füllgrad von 40 % sind diese jedoch nicht stark ausgeprägt. Die tendenziell geringeren Messwerte, bezogen auf den Vergleichswert, können durch die Abnahme der Menge an Wassermoleküle verursacht worden sein. Nach diesem Erklärungsansatz würde

dieses zu einer Abnahme der Permittivität in der Messkammer führen. Im elektrischen Feld des Resonators wäre eine geringere Anzahl an Wassermolekülen für die Absorption der Mikrowellen vorhanden, was zu einer Abnahme der Messparameter führen könnte (siehe Kapitel 2.3.5 und Kapitel 5.2.1).

Die stärkste Ausprägung der Veränderung zum Vergleichswert wurde allerdings über alle Referenzmaterialien bei einer Füllhöhe von 20 % festgestellt. Es war zu erwarten, dass die Probenmenge ab einem Grad zu gering für eine zuverlässige Detektion gewesen wäre. Es spricht dafür, dass sich bei dieser kleinen Füllhöhe das Referenzmaterial nicht mehr vollständig in dem Messfeld befindet. Denkbar ist außerdem, dass die geringe Zahl an Wassermolekülen nicht ausreicht, um in dem Feldbereich des Resonators ein zuverlässiges Signal zu generieren.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Füllhöhe von anderen Einflussgrößen mit beeinflusst wird. Insbesondere sollte die Dichte der Probe im Messgefäß berücksichtigt werden. Da ein Resteinfluss der Dichte möglich ist (siehe Kapitel 5.2.3), ist anzunehmen, dass die geringfügigen Veränderung der Messwerte der Füllhöhen zwischen 100% und 40%, insbesondere bei der Weizenstärke, mitbeeinflusst werden. Verdichtungen oder Auflockerungen bei der Entnahme des Referenzmaterials aus dem Messgefäß könnten stattgefunden haben.

Mögliche Fehlerquellen waren in der Durchführung denkbar. Dazu gehört, dass die Höhe durch Markierungen an der Oberfläche des Messgefäßes markiert wurde. Um die Vergleichbarkeit zu erhöhen, sollte für zukünftige Untersuchungen eine abgewogene Menge auf ein definiertes Volumen gefüllt werden.

Es kann allerdings geschlussfolgert werden, dass bei einer Füllhöhe von 20% die Detektion der Feuchte nicht mehr vollständig gewährleistet ist. Der Verdichtungstest wurde mit einer Füllhöhe von 100 % durchgeführt. Um mögliche Interferenzen oder Messfehler zu vermeiden, sollte auch in den Messungen die Füllhöhe bei Messungen bei 100 % liegen. Falls in der Praxis eine Dichteinfluss nicht eliminiert werden kann, sollte eine Höhe von 80 % oder 90 % ausgewählt werden, sodass bei Aufsetzen der Kappe keine weitere Verdichtung erfolgt.

5.2.5 Referenzverfahren

Für die Wassergehaltbestimmung der Referenzmaterialien mittels Trockenschrank wurden vorgegebene Temperaturen verwendet. Eine interessante Frage ist daher, ob das Wasser aus dem Feststoff vollständig verdampft oder ob noch Wasser enthalten ist. Zunächst sollen die positiven Differenzen betrachtet werden, welche mit Ausnahme der Probe Magermilch P.8 festgestellt wurden.

Massenverlust während der Trocknung

Da der Massenverlust entscheidend durch die Trocknungsbedingungen und damit die Temperatur beeinflusst wird (RÜCKOLD ET AL. 2000), waren die unterschiedliche Massenverluste der pulverförmigen Referenzmaterialien bei der Temperatur T_i mit der identischen Trocknungszeit der Referenzmethode zu erwarten.

Die unterschiedlichen Bindungsformen des Wassers in den Feststoffen beeinflussen die Massenverluste, da diese verschiedene Bindungswärmen bis zu 2200 J/g haben (BAUER ET AL. 1999) und möglicherweise nur Teile des Wasser in den angewendeten Trockenschrankverfahren verdampft werden. Aus diesem Grund werden höhere Temperaturen mit zunehmender Bindungsstärke (insbesondere für Belegungen als Monolayer) bzw. mit abnehmenden Wassergehalt benötigt, was auch in der Abbildung 55 beispielhaft für Magermilchpulver deutlich wird. Die notwendige Energie wurde durch die DSC-TGA Messungen ermittelter Temperaturen eingebracht, in Folge dessen größeren Massenverlusten festgestellt worden sind. Diese Beobachtung kann vermutlich durch erhöhte Wasserverdampfung aus der Matrix oder chemischen Bindungen im Vergleich zum Trockenschrankverfahren hervorgerufen worden sein (siehe Tabelle 7). Wie erwartet, waren die endothermen Peaks bei der Temperatur, bei der die Steigung der Massenverlust-Kurve am größten war. Dieses bedingt durch die hohe Massenverlust-Rate (Verdampfung) im Produkt.

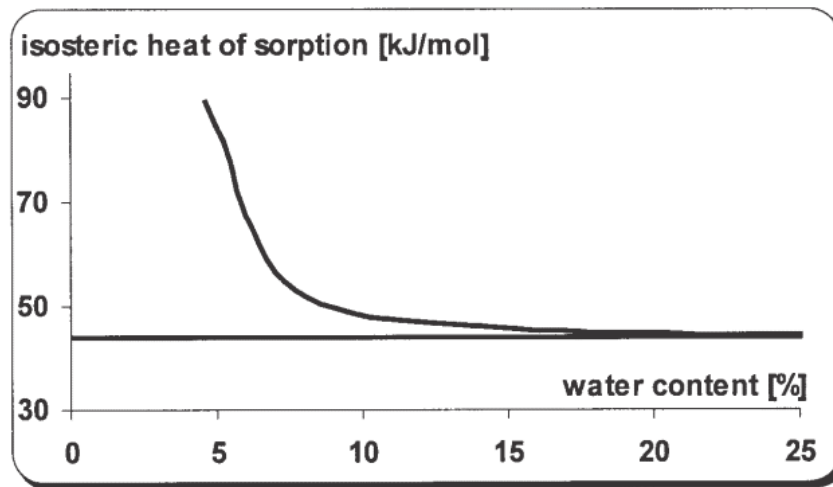


Abbildung 55: Grafische Darstellung der steigenden Bindungsenergie mit abnehmendem Wassergehalt in Magermilchpulver (RÜCKOLD ET AL. 2000)

In der Annahme, dass bis zu den angewendeten Temperaturen keine ausgeprägten exothermen Reaktion stattgefunden haben (siehe Kapitel 5.1.2), kann angenommen werden, dass durch die verwendeten Trocknungsbedingungen (verwendete Normen und Vorgaben) des Trockenschrankverfahrens nicht das vollständige Wasser detektiert wird. KUPFER (1997) kommt im Zusammenhang mit thermogravimetrischen Verfahren zur gleichen Feststellung und schlussfolgert, dass bei den festgelegten Trocknungstemperaturen nicht das gesamte Wasser ausgetrieben wird. Zu gleichen Feststellungen kommen auch ISENGARD (2008) und MATHLOUTHI (2001).

Auswirkung der Feststoff-Matrix auf die Trocknung

Deutlich wird dieses auch am Beispiel von Laktose, welches im Magermilchpulver enthalten ist. Untersuchungen haben gezeigt, dass das Kristallwasser in der α -Laktose-Monohydrat-Struktur unter den Trocknungsbedingungen des Referenzverfahrens nur teilweise in die Gasphase übertritt (YAZGAN ET AL. 2006) und daher Trocknungsmethoden für die Bestimmung des Wassergehalts in Magermilchpulver nach RÜCKOLD ET AL. (2000) nicht verwendet werden sollte. Im Gegensatz dazu kann mittels der Karl-Fischer-Titration der wahre Gesamt-Wassergehalt einschließlich des Kristallwassers bestimmt werden (ISENGARD 1995). Bei Anwendung der Karl-Fischer-Titration, als Referenzverfahren für die Mikrowellenresonanz-Methode, muss berücksichtigt werden, dass das Kristallwasser

minimal oder gar nicht im elektrischen Wechselfeld orientiert werden könnte. Dieses könnte zu Referenzwerten führen, die nicht mit dem Detektionsbereich der Mikrowellenresonanz korrespondieren.

Unterschiede in der Wärmeeinwirkung während der Trocknung

Im Unterschied zur Trockenschrankmethode wurde in der vorliegenden Untersuchung eine deutlich geringere Heizrate von 5 °C/min mittels TGA verwendet. Nach VUATAZ ET AL. (2010) ist eine Heizrate von 5 °C/min ausreichend um die Wasserdiffusion aus stärkeren Wasserbindungen im Feststoff zu ermöglichen. In dem Trockenschrankverfahren herrschen zum Start der Trocknung aggressivere Trocknungsbedingungen. Denn bei den angewendeten Referenzverfahren werden alle Trockenschränke vorgeheizt, sodass die Proben bei Start der Messung der Hitze direkt ausgesetzt werden. Dieses wird auch in den Abbildung 40 bis Abbildung 42 durch die hohen Massenverlust-Raten deutlich. Die Massenverlust-Raten sind höher als die der Thermowaage. Dabei kann die große Hitze zur Bildung wasserundurchlässiger Schichten (Krusten) auf der Oberfläche der Probe führen, welche wiederum zu einer Verzögerung der Wasserverdampfung führen kann (MATHLOUTHI 2001) oder möglicherweise diese sogar verhindert. Die geringeren Heizraten der Thermowaage begünstigen dagegen die Diffusion der Wassermoleküle aus der Feststoffmatrix, bevor sich eine Kruste bildet.

Außerdem sollte in Betracht gezogen werden, dass die verwendeten Heizraten möglicherweise zu gering für die Auflösung der Bindungskräfte und der Mehrfachschichten-Wasserbelegungen auf dem Partikel bzw. monomolekularen Schicht waren. Während im niedrigen Wassergehaltbereich die Wärme direkt auf die monomolekulare Wasserschicht wirkt, muss im höheren Wassergehaltbereich erst die multimolekulare Wasserschicht entfernt bzw. verdampft werden, bevor auf die monomolekulare Schicht durchgedrungen werden kann. Zudem wurde die Zeit auf die Dauer der Vorgaben begrenzt, wogegen im Referenzverfahren bis zur Massenkonstanz getrocknet wird. Weitere steigende Massenverluste sind daher nicht ausgeschlossen. Dieses könnte auch die geringeren festgestellten Massenverluste im Vergleich zum Trockenschrankverfahren (Referenzverfahren in den Untersuchungen) in der Probe MagermilchpulverP.8 erklären. Die zwei letzten

genannten Punkte könnten als mögliche Erklärungsansätze für die tendenziell abnehmenden Differenzen berücksichtigt werden.

Zersetzungsreaktionen und Luftfeuchtigkeit während der Trocknung

Festzuhalten ist, dass nähere Untersuchungen nötig sind, da leichte farbliche Veränderungen der Proben sowohl bei Anwendung des Trockenschrankes als auch mittels TGA beobachtet wurden und diese auf beginnende chemische Reaktionen hinweisen können. Zudem wurden die bestimmten Temperaturen T_i aus den DSC-TGA Messungen nur für den produktspezifischen Wassergehalt-Bereich gemessen, also nur mit einer Probe. Es ist wahrscheinlich, dass sich das Minimum der Ableitung in der Massenverlust-Kurve mit änderndem Wassergehalt verschieben kann. Ein Indiz dafür ist insbesondere, dass der Peak der ersten Ableitung des Massenverlustes beispielsweise im MagermilchpulverP.8 bei unterschiedlichen Temperaturen festgestellt wurde (siehe Anhang D).

Da das Auftreten der Bindungsarten und die Stoff-Matrix spezifisch sind, waren die verschiedenen Massenverluste zwischen den Produkten zu erwarten. Untersuchungen bestätigen von REH ET AL. (2004), dass die Struktur das Ergebnis der thermogravimetrischen Methoden beeinflusst.

Zu beachten ist, dass die relative Luftfeuchtigkeit einen ausgeprägten Einfluss auf den Massenverlust am Ende der Trocknung hat, weil die Probe nur bis zum Sorptionsgleichgewicht mit der umgebenden Luft getrocknet werden kann, sodass eine vollständige Trocknung nur bei einer Luftfeuchtigkeit von 0 % möglich wäre (REH ET AL. 2004): Bei einer geringen relativen Luftfeuchtigkeit können größere Massenverluste erzielt werden als in einer Umgebung mit höherer relativen Luftfeuchtigkeit (VUATAZ ET AL. 2010).

Auswirkungen auf die indirekte Methode

Die erhöhten Massenverluste könnten als Hinweise für eine unvollständige Verdampfung des Wassers aus dem pulverförmigen Lebensmittel gedeutet werden. Zudem kann sowohl mit der Trockenschrankmethode als auch der Thermowaage nicht eindeutig zwischen dem Massenverlust durch flüchtige Stoffe und dem Massenverlust durch Wasserverdampfung differenziert werden, auch nicht unter

Einbindung der DSC-Messung. Diese und weitere Fehlerquellen wurden bereits festgestellt: Unvollständige Verdampfung von Wasser, Freisetzung von flüchtigen Stoffen, Krustenbildung und die Zersetzung der untersuchten Probe (MATHLOUTHI 2001). In der rein hypothetischen Anwendung der Massenverluste aus der TGA-DSC-Messung für die Referenzfeuchte der Mikrowellenresonanz, könnte dies zu einer anderen als die vorliegende Kalibrierung führen. Beim Erstellen der Kalibrierung sollte daher besonders auf die Auswahl der Referenzmethode und die Einbeziehung dieser als Einflussgröße für die indirekte Methode geachtet werden.

5.3 Genauigkeit des Mikrowellenresonanzverfahrens

Zur Einordnung der Methoden-Genauigkeit wurden Untersuchungen zur Präzision und Richtigkeit durchgeführt. Die Messwerte wurden auf Grundlage einer Kalibrierung gewonnen, die im Rahmen des Projektes erstellt worden sind. Für die Genauigkeit wurde exemplarisch die Weizenstärke analysiert, da sich die Referenzmaterialien in einem großen Referenzfeuchte-Bereich zwischen 2 % bis 14,6 % befinden, welcher auch nahezu den gesamten Bereich des Sensors abdeckt. Zudem erwies sich die Weizenstärke als stabil und es wurden keine ausgeprägten Veränderungen in der Feuchte während der Lagerung festgestellt. Um eine objektive Grundlage für die Beurteilung der Messergebnisse zu haben und Schlussfolgerungen für die Anwendung der Mikrowellenresonanz zu ziehen, wurden die Referenzmaterialien für eine Verifizierung verwendet, die von den Referenzmaterialien der Kalibrierung unterschiedlich in der Feuchte waren.

5.3.1 Kalibrierung

Die Kalibrationspunkte entstammen von den Messungen der hergestellten Referenzmaterialien der Weizenstärke, welche anschließend mit der Trockenschrankmethode getrocknet wurden. Die ermittelten Referenzfeuchten wurden den $F(\psi)$ -Werten zugeordnet. Die erstellte Ausgleichsgerade (Kalibrierfunktion) deckt einen großen Arbeitsbereich für die vorliegenden Untersuchungen ab. Sie stellt den mathematischen Zusammenhang zwischen dem $F(\psi)$ -Wert und der Referenzfeuchte dar. Für die gemessenen Kalibrationspunkte wurde ein linearer Verlauf gewählt, dessen Präzision über den gesamten Arbeitsbereich mit einer Reststandardabweichung von 0,235 % niedrig ist. Die Reststandardabweichung ist ein Maß für die Präzision der Kalibrierfunktion über den

gesamten Arbeitsbereich. Sie gibt die durchschnittliche Abweichung der Kalibrationspunkten von der Ausgleichsgerade an (KROMIDAS 2011). Außerdem wurde eine hohe Korrelation zwischen dem $F(\psi)$ -Werten und den Referenzfeuchte-Werten festgestellt. Der Verlauf ist stark abhängig von dem zu untersuchenden Produkt. Die Verläufe und die Güte können dabei sehr unterschiedlich ausfallen. Dieses wird insbesondere in der Kalibration des Magermilchpulvers und des Hühnereiweißpulvers deutlich, bei welchen ein kleinerer Arbeitsbereich zu erwarten ist (siehe Anhang E).

Es ist zu berücksichtigen, dass Temperaturschwankungen während der Kalibration aufgetreten sind, die sich als systematische Fehler niederschlagen können. Um die Wahrscheinlichkeit auf mögliche unvorhersehbar große Messfehler zu verringern, wurde ein Nulldurchgang mit einem Offset nicht erzwungen. Da es sich um Produkte mit einer komplexen Matrix handelt und nur eine begrenzte Anzahl an Kalibrationspunkten enthalten ist, ist es möglich, dass die Kalibriergerade nicht durch den Nullpunkt verläuft. Die auftretenden Residuen sind über die Funktion unterschiedlich groß. Die Ausgleichsgerade wird entsprechend der Residuen angepasst. Damit beeinflussen sie den Verlauf der Ausgleichsgerade. Sie können auch durch die Referenzmethode herrühren. Die Kalibrierung der Mikrowellenresonanz-Methode ist also entscheidend von der Güte der Methode abhängig, mit der die Referenzfeuchte bestimmt wurde. An dieser Stelle sei auf die Problematik des Massenverlustes in Bezug auf die Wassergehaltbestimmung hingewiesen (siehe Kapitel 2.2.2). Generell erhöhen Mehrfachmessungen die Sicherheit der Kalibrierung, was aber mit einem großen Aufwand je nach Methode verbunden sein kann (KROMIDAS 2011).

5.3.2 Präzision (*precision*)

Es liegt eine Normalverteilung vor und es wurden keine Ausreißer festgestellt, sodass die gemessenen Werte für eine objektive Beurteilung der **Messpräzision (*repeatability*)** unter **Wiederholbedingungen** geeignet sind. Die Wiederholstandardabweichungen s_r sind über die verschiedenen Proben sehr gering. Die größte festgestellte Standardabweichung bei einer 10-fach-Bestimmung ist 0,060 %. Dieses hebt insbesondere die Selektivität in Bezug auf die Detektion von Wassermolekülen hervor.

Bewertung der Variationskoeffizienten

Das entscheidende Kriterium für die Bewertung der Präzision ist der Variationskoeffizient. In der Analyse der Messpräzision wurde in einem Bereich von 3,09 % bis 14,58 % ein maximaler Variationskoeffizient von 0,81 % festgestellt. In der Annahme eines Worst-Case-Szenarios wäre selbst dieser Wert unter der Grenze von $< 2 \%$, der nach (KROMIDAS 2011) mit fehlerfreien Instrumenten für die Bestimmung des Feuchtegehalts erreicht werden kann. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Streuung der Messwerte innerhalb einer Probe für die Bestimmung der Feuchte akzeptabel sind. Die Messpräzision für die Methode der Mikrowellenresonanz ist somit als hoch zu bewerten.

Ursachen für die festgestellten Trends

Der NEUMANN-Test zur Feststellung eines Trends war positiv. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Messwerte im zeitlichen Verlauf steigen oder fallen. Dieser Trend kann verschiedene Ursachen haben. Eine Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft während der Messung ist unwahrscheinlich, da die Messdauer für eine 10-Fach-Messung gering ist und durch die aufgesetzte Kappe ein direkter Kontakt mit der Atmosphäre vermieden wird, welcher eine Veränderung des Wassergehalts verursachen könnte. In der Messpräzision unter Wiederholbedingungen festgestellte Messabweichungen sind laut Definition auf zufällige Fehler, die durch das Messgerät selbst verursacht werden, zurückzuführen (siehe Kapitel 2.4.1).

Einfluss der Dichte

Eine Erhöhung der Messwerte im zeitlichen Verlauf könnte durch das Wirken der Einflussgrößen hervorgerufen sein. Möglicherweise könnte die Veränderung Probendichte im Messgefäß, bedingt durch eine Verdichtung des Referenzmaterials während der Messung, zu einer Erhöhung der Messergebnisse beitragen. Für den theoretischen Hintergrund siehe Kapitel 5.2.3. Durch den durchgeführten Verdichtungstest sollte im optimalen Fall ein Einfluss der Dichte eliminiert werden. Der Trend zu steigenden Messwerten im zeitlichen Verlauf wurde auch in der Untersuchung der Dichte als Einflussgröße festgestellt. Der Trend könnte ein Indiz für einen nicht vermeidbaren Einfluss der Dichte im Rahmen dieses Projektes auf das Messergebnis, trotz Durchführung der Korrektur im *A/B*-Diagramm, sein.

Einfluss der Temperatur

Eine Veränderung der Messwerte unter Einfluss der Temperatur, wie im Kapitel 5.2.1 dargestellt, kann nicht ausgeschlossen werden. Eine Veränderung der Umgebungstemperatur trägt wahrscheinlich nur sekundär bei, da eine Zunahme der Messwerte innerhalb einer Reihe über alle Proben festgestellt wurde. Eine zunehmende Erwärmung durch die Absorption der Mikrowellen ist dagegen innerhalb einer Messreihe wahrscheinlicher, welche allerdings nicht eliminierbar wäre.

Auswirkung des Trends

Bezogen auf die Messpräzision wirkt sich der beobachtete Trend mit einer Standardabweichung von maximal 0,060 % und die Variationskoeffizienten im sehr geringen Maße aus. Die Bedeutung für die Praxis ist daher gering. Allerdings könnten diese Trends durch mehr Messwerte im Verdichtungstest oder durch die Verwendung optimierter Messgerät-Modelle der Firma *Tews Elektronik* möglicherweise minimiert werden. Dieser Sachverhalt sollte in zukünftigen Untersuchungen berücksichtigt werden.

Die gewonnenen Daten für die Bewertung der **Methodenpräzision, unter Wiederholbedingungen** in diesem Versuchsrahmen, weisen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% ebenfalls eine Normalverteilung auf. Es wurden keine Ausreißer festgestellt. Die Daten bieten damit eine Grundlage für weitere Interpretationen.

Jeder Schritt der Methode verursacht eine Schwankung der Messwerte, die in die Präzision der Methode eingeht. Die höheren Wiederholstandardabweichungen s_r von maximal 0,232 % als auch Variationskoeffizienten 4,03 % waren im Vergleich zur Messpräzision zu erwarten, da die Methodenpräzision nicht nur die durch das Gerät verursachten Schwankungen berücksichtigt sondern auch die der Probenfüllung. Die Methoden-Wiederholstandardabweichung der Feuchte-Bestimmung der Weizenstärke mittels Mikrowellenresonanz ist mit maximal 0,232 % deutlich kleiner als die der Trockenschrankmethode mit einem Variationskoeffizient von 0,97 % (ISO 1993). Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass die Bedingungen, wie die Datenerhebung, bei dieser Methode unterschiedlich sind.

Einfluss der Dichte

Da für die Messung die identische Probe benutzt wurde, ist eine Schwankung durch eine Inhomogenität der Probe gering. Möglicherweise sind die Schwankungen durch die unterschiedliche Verteilung der Partikel im Messgefäß verursacht. Dieses könnte ebenso durch einen möglichen Resteinfluss der (Schütt-) Dichte auf das Messgerät zurückzuführen sein (siehe Kapitel 5.2.3). Stärkere Verdichtungen und eine höhere Anzahl der Referenzmaterialien könnten die Güte des Verdichtungstest verbessern. Dazu sollten Proben mit verschiedenen Feuchtegehalten im Verdichtungstest untersucht werden. Diese könnten zu einer Verringerung des Dichteeinflusses durch zuverlässigere Messwerte beitragen. Der Einfluss der Schüttdichte kann zusätzlich durch einheitliche Methoden über alle Messungen unabhängig vom Produkt erfolgen. Eine standardisierte Vorverdichtung bzw. Rüttelung könnte den Dichteeinfluss verringern. Dazu kann mit einer definierten Menge in das Messgefäß ein bestimmtes Volumen gefüllt und vorverdichtet werden, sodass weitere Komprimierungen während der Messungen vermieden und der Einfluss der Dichte reduziert wird.

Bewertung der Variationskoeffizienten

Richtwerte für zulässige Variationskoeffizienten werden nach der Konzentration bzw. dem Wassergehalt differenziert. Es sind Richtwerte aus dem Pharmabereich vorhanden, unter der Annahme, dass dessen Grenzen bei der Verwendung von Lebensmittelproben vergleichbar oder enger sind. Übliche Richtwerte für zulässige Variationskoeffizienten sind nach (KROMIDAS 2011) für den Bereich von 1 % - 10% mit $V_k = 5 \%$ und für den Bereich von $> 10 \%$ mit 3% beschrieben. Sowohl für den Bereich von 1 % - 10% mit einem maximalen beobachteten Variationskoeffizient von $4,03 \%$ als auch im Bereich von $> 10 \%$ mit maximal $V_k = 2,30 \%$ sind diese innerhalb der zulässigen Variationskoeffizienten (siehe Tabelle 13). Besonders wichtig ist die Präzision im Bereich von $> 10 \%$, welche den produktspezifischen Wassergehalt der Weizenstärke zwischen 12 - 15 % einschließt. Somit kann eine zu akzeptierende Methodenpräzision unter den Versuchsbedingungen festgestellt werden.

Auffällig ist die tendenzielle Abnahme des Variationskoeffizienten mit zunehmendem Wassergehalt, der durch die Abbildung 56 deutlich wird. Ursächlich könnten veränderte inter- und intramolekulare Bindungen zwischen den Wassermolekülen und Partikeln mit zunehmendem Wassergehalt der Grund sein, welche zur

zuverlässigeren Erfassung der Wassermoleküle führt. Wie erwartet wurden über die Proben verschiedene Wiederholgrenzen festgestellt, da sie von den Standardabweichungen beeinflusst werden (siehe Kapitel 2.4.2). Ausgehend von dem maximalen Wert sagt sie aus, dass bei einer Doppelbestimmung die absoluten Differenzen der Einzelergebnisse in 5 Fällen von 100 ($P = 95 \%$) nicht größer als $0,66 * s$ sein darf (KROMIDAS 2011).

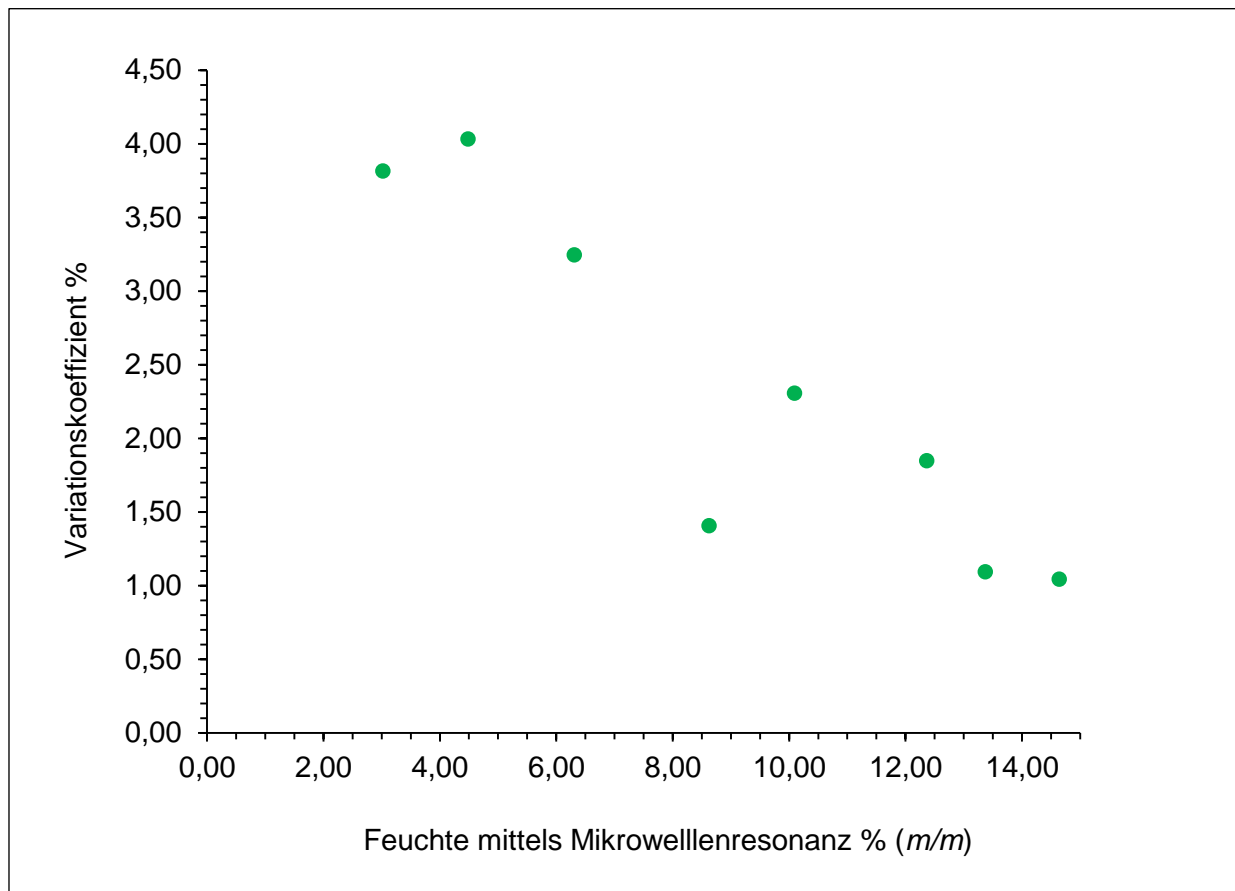


Abbildung 56: Tendenzielle Abnahme der Variationskoeffizienten der Methodenpräzision mit steigender Feuchte

Ursachen für die festgestellten Trends

Auch in der Methodenpräzision wurden nach Neumann Trends in den Proben W2, W3, W4, W6 und W8 festgestellt, die auf abnehmende oder zunehmende Messwerte im zeitlichen Verlauf deuten. Trends könnten auf Fehlerquellen in der Methode hindeuten und sollten daher eliminiert werden. Im Gegensatz zur Messpräzision können Trends in diesem Fall durch die Befüllung hervorgerufen worden sein. Die Messwerte ohne Trend liefern kein Indiz für einen Fehler und deuten auf eine natürliche Streuung hin.

Durch die mehrmaligen Umfüllungen der Proben könnten Verdichtungen oder Verklumpungen verursacht worden sein. Als Folge der Verdichtung könnten sich durch den Kontakt der Adhäsionswasserfilme Zwischenkapillarkräfte ausbilden (KUPFER 1997). Diese Proben könnten dann vorverdichtet in das Messgefäß der nächsten Messung übertragen und entsprechend dem dargestellten Zusammenhang im Kapitel 5.2.3 zu höheren Messwerten geführt haben. Für diesen Erklärungsansatz wäre allerdings die Annahme einer vollständigen dichteunabhängigen Messung unter den zugrunde liegenden Daten nicht gegeben. Diese Hinweise wurden bereits in Kapitel 5.2.3 festgestellt.

Nicht auszuschließen ist eine Aufnahme oder Abnahme (je nach Wassergehalt des Referenzmaterials) durch die Umfüllung der identischen Probe in die Messgefäße. Der Bereich in der Sorptionsisotherme unterhalb der relativen Luftfeuchtigkeit würde zu einer Absorption/Adsorption von Wasser und der über der relativen Feuchtigkeit zu einer Desorption führen, welcher zu einem steigenden oder abnehmenden Trend beitragen kann. Eine Erwärmung des Messgefäßes und damit des Referenzmaterials durch die mehrmalige Umfüllung könnte auch ursächlich für zunehmende Messwerte im zeitlichen Verlauf sein. Dieser Zusammenhang wurde bereits im Kapitel 5.2.1 dargestellt.

Vermeidung von Trends

Für die Gründe der Trends sind sowohl in der Messpräzision als auch in der Methodenpräzision unter Wiederholbedingungen nähere Untersuchungen nötig, um die Ursache zu präzisieren und eindeutig einzugrenzen. Zudem sollten weitere statistische Tests mit größerer Anzahl von Messwerten herangezogen werden. Letzterer Punkt ist auch in der Praxis empfehlenswert, da mit zunehmender Anzahl der Messwerte auch die Standardabweichung verringert werden kann (KROMIDAS 2011).

Möglicherweise kann der Einfluss der Befüllung durch standardisierte Vorgehensweise minimiert werden (siehe oben). Dieser Einfluss wird durch die großen Differenzen der Wiederholstandardabweichungen zwischen Mess- und Methodenpräzision deutlich. Dieses Vorgehen kann nötig sein, zumal die vorliegenden Untersuchungen im Labor durchgeführt wurden und bei

Routineuntersuchungen in der Produktion deutliche größere Schwankungen auftreten können. Stärkere Verdichtungen im Verdichtungstest könnten zu einer zuverlässigeren Korrektur der Messwerte beitragen, da so ein größerer Grad der Verdichtung abgedeckt wäre.

Übertragung der Ergebnisse auf die Praxis

Aufgrund der hohen Präzision könnten bei der Validierung des Mikrowellenresonanzverfahrens Messabweichungen (vom Soll-Wert) schnell zu ausreißeridentifizierten Messwerten führen (KROMIDAS 2011). Daher können für Routinebedingungen oder Validierungen größere Toleranzbereiche für den Einsatz in der Produktion und Qualitätssicherung angepasst werden.

Eine hohe Mess- und Methodenpräzision unter Wiederholbedingungen ist für die Bestimmung des Wassergehalts in der Praxis von großem Vorteil. Während bei einer Methode mit einer hohen Streuung der Werte eine Abweichung vom Soll-Wert in der Produktion unerkannt bleiben kann, kann mit einer präzisen Methode, wie der mittels Mikrowellenresonanz, eine Abweichung rechtzeitig identifiziert und so Folgeverluste in der Produktion vermieden werden. Dieses kann insbesondere bei Online-Monitoring in Produktionsprozessen, bei der auch die Mikrowellenresonanz-Methode zum Einsatz kommt, von Vorteil sein. Eine rechtzeitige Anpassung der Prozessparameter kann so ermöglicht werden. Dieses wird in der Abbildung 55 im Vergleich einer präzisen (1) und weniger präzisen Methode (2) deutlich, die an den Grenzen von Spezifikationsgrenzen ausschlaggebend für einen Produktionsstopp sein kann.

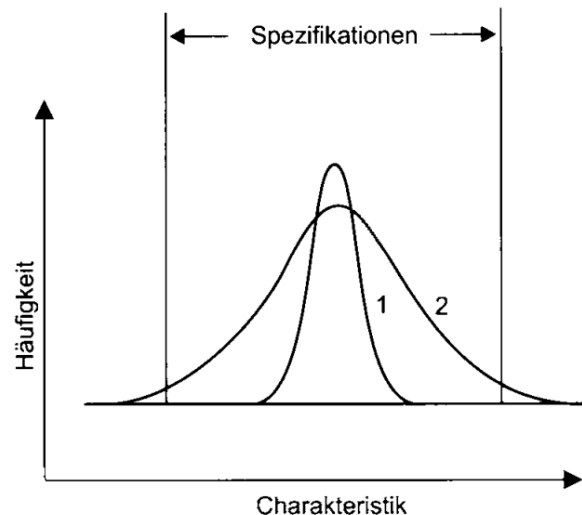


Abbildung 57: Vergleich eines präzisen und unpräzisen Messverfahrens (KROMIDAS 2011)

Der besondere Vorteil der Methode mittels Mikrowellenresonanz ist, dass nur die Befüllung als Schritt für die Messung notwendig ist und Schwankungen durch weitere Vorbereitungsschritte nicht vorhanden sind. Das macht wiederum die Methode in der Praxis insbesondere im hektischen Alltag praxistauglich und stellt einen Vorteil der Methode zur Anwendung in der Produktion oder Analytik im Vergleich zum Trockenschränkverfahren dar.

5.3.3 Richtigkeit (*trueness*)

Anhand des David-Tests wurde festgestellt, dass eine Normalteilung nicht widerlegt werden kann und mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % eine Normalverteilung der Messwerte angenommen wird. Dadurch ist eine Anwendung des *t*-Tests möglich.

Mit Hilfe des *t*-Tests kann aus den Messwerten des statistischen Soll/Ist-Vergleiches abgeleitet werden, dass sich die mittels des Mikrowellenresonanzverfahrens ermittelten Mittelwerte \bar{y} von denen des Sollwertes \bar{x} („richtiger Wert“) signifikant mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % in allen Referenzmaterialien, mit Ausnahme von W3, unterscheiden (siehe Tabelle 19). Der Soll-Wert befindet sich nicht im Vertrauensbereich des Analyseergebnisses \bar{y} . Auf Grundlage dieser Datenumfänge kann angenommen werden, dass das Mikrowellenresonanzverfahren auf Grundlage dieser Daten und Kalibrierung laut *t*-Tests keine korrekten Ergebnisse liefert und ein Unterschied in der Messwertreihen vorliegt (KROMIDAS 2011).

Maximal festgestellte Messabweichung

Der Wert der Probe W3 hat keine Signifikanz im t -Tests gezeigt, da die Messabweichung im Vergleich der Werte minimal von absolut - 0,01 % ist, sodass die Mikrowellenresonanz-Methode einen richtigen Wert liefert. Die große und maximal festgestellte absolute Messabweichung von 1 % in der Probe W1 wurde auch in dem t -Test durch den besonders hohen t_{tab} -Wert von 28,74 deutlich. Der große Fehler in der Probe W1 kann von verschiedenen Ursachen herrühren.

Zu berücksichtigen ist insbesondere, dass im sehr niedrigen Feuchte-Bereich, in dem sich die Probe mit einem Wassergehalt von 2,03 % [m/m] befindet, nicht zuverlässig in der Kalibrierung mathematisch definiert ist. Ein Indiz ist insbesondere die große Abweichung des Messwertes von der Kalibriergeraden (Abbildung 58, roter Pfeil), die über den gesamten Kalibrier-Bereich in dem Punkt am größten ist. Möglicherweise wurde im niedrigen Feuchtebereich die Nachweisgrenze erreicht, welche die Ausgabe eines höheren Messwertes im Vergleich zur Referenzmethode erklären könnte. Denkbar ist auch eine Feuchtigkeitsaufnahme des Referenzmaterials zwischen den Messungen, zumal die Probe eine sehr geringe Feuchte besitzt und daher bereits ein geringer Kontakt mit der Atmosphäre zur Aufnahme von Wasser aus der Luft führen kann. Möglich ist außerdem ein Fehler in diesem spezifischen Feuchtebereich, da die Kalibriergerade nicht durch den Nullpunkt durchgeht und dieser Punkt am nächsten zu der y-Achse liegt. Dieser Wert sollte daher separat betrachtet werden.

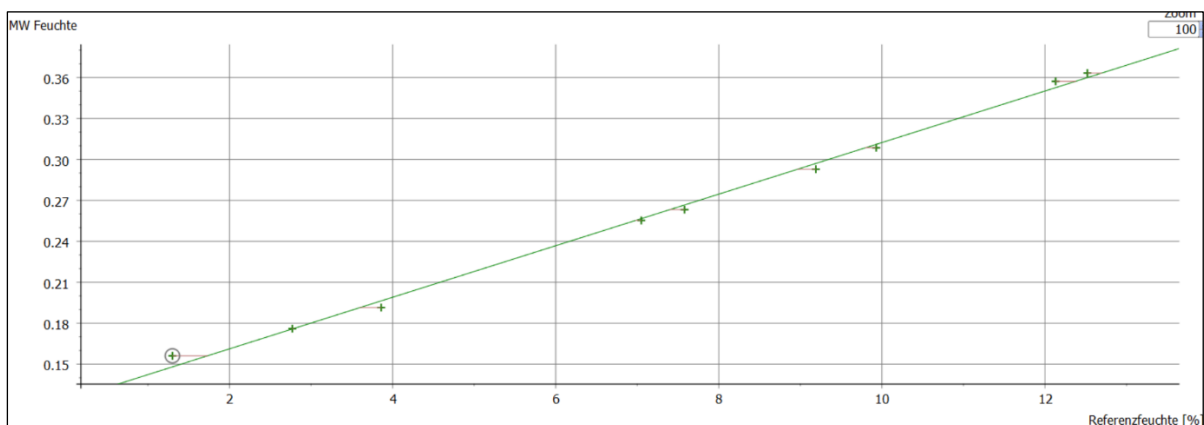


Abbildung 58: Ausschnitt der Kalibriergerade für Weizenstärke aus der Software TMV-Lite



Alle anderen festgestellten systematischen Messabweichungen belaufen sich unter Ausnahme von W1 im Wassergehalt-Bereich (Referenzfeuchte) von 4,81 % bis 14,77 % auf maximal 0,51 % vom ermittelten Soll-Wert („richtiger“ Wert).

Einordnung der festgestellten systematischen Messabweichung

Im grafischen Vergleich, der über den gesamten Arbeitsbereich der Methoden verläuft, wird deutlich, dass die mittels Mikrowellenresonanz ermittelten Werte um die der Soll-Gerade schwanken (siehe Abbildung 49). Um mögliche Erklärungsansätze einzugrenzen wurde eine Ausgleichsgerade durch die ermittelten Werte eingefügt (siehe Abbildung 50). Ausgehend von dem Verlauf der Ausgleichsgerade könnte ein tendenziell konstant-proportional systematischer Fehler (Fall D) vorliegen (siehe Abbildung 59). Die mittels Mikrowellenresonanz ermittelten Messwerte schwanken allerdings sowohl *über* der als auch *unter* Soll-Geraden, sodass der systematische Fehler nicht eindeutig eingegrenzt werden kann.

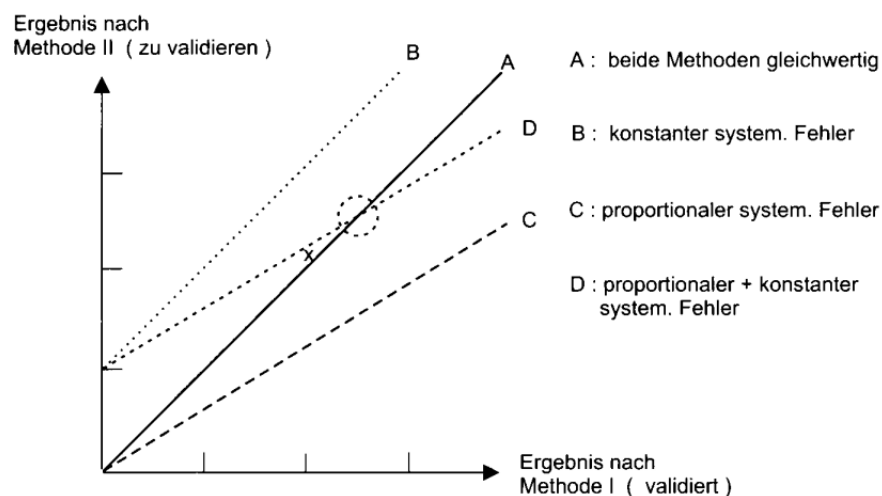


Abbildung 59: Prüfung auf Richtigkeit durch Methodenvergleich (KROMIDAS 2011)

Die beobachteten systematischen Messabweichungen können von verschiedenen Faktoren verursacht worden sein, welche sich wiederum gegenseitig beeinflussen können, sodass es schwierig ist eine Messabweichung eindeutig einem Fehler zuzuordnen. Für eine Verringerung der systematischen Messabweichung muss erneut die Kalibrierung verifiziert werden. Unter Einsatz weiterer Stichproben kann es möglich sein, einen eindeutigen Trend für den Verlauf der Ausgleichsgerade in der Kalibrierung zu erkennen. Bei einer größeren Stichprobe können beispielsweise

weitere Kalibrierfunktionen in Betracht gezogen werden, auch unter Einsatz anderer Messverfahrens, wie der Karl-Fischer-Titration.

Temperaturschwankungen

Wie bereits im Kapitel 5.2.1 bewiesen wurde, werden die Messwerte durch Temperaturveränderungen beeinflusst. Daher ist auf eine konstante Temperatur während der Kalibrierung zu achten. Eine absolut konstante Temperatur während den Messreihen konnte aber nicht immer gewährleistet werden, da der Arbeitsbereich nicht temperaturreguliert war. Es sind Schwankungen in der Temperatur während der Kalibrierung und Messungen aufgetreten (siehe Anhang F). Während die Kalibrierung bei Temperaturen zwischen 22 °C bis 25° C durchgeführt wurde, herrschte während den Messungen für die Richtigkeit eine schwankende Temperatur (laut Messgerät) von 19° C bis 21° C. Die Temperaturen waren alle niedriger als zum Zeitpunkt der Kalibrierung. Als Folge können entsprechend der Erklärung im Kapitel XY systematische Fehler auftreten, die sich durch negative Messabweichungen äußern würden.

Fehler im Verdichtungstest

Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellt der Verdichtungstest dar. Es ist anzunehmen, dass die Korrektur des Dichteeinflusses über den softwareinternen Verdichtungstest zu Unterschieden in den Messwerte zwischen den Verfahren beigetragen hat. Wie im Kapitel 2.3.5 erläutert wurde, steht der Neigungswinkel für die Höhe der Feuchte. Durch die manuelle Bestimmung eines Offsets (im Fall Weizenstärke Offset = 1) auf der x-Achse (*A*-Wert) wurden die Steigungen bzw. Winkel der Kurven im *A/B*-Diagramm verändert (siehe Abbildung 60). Als Folge resultiert die Ausgabe eines Wertes, der den tatsächlichen ursprünglichen Wert möglicherweise nicht wiedergibt und deshalb höher oder auch niedriger als der Referenzwert sein kann.

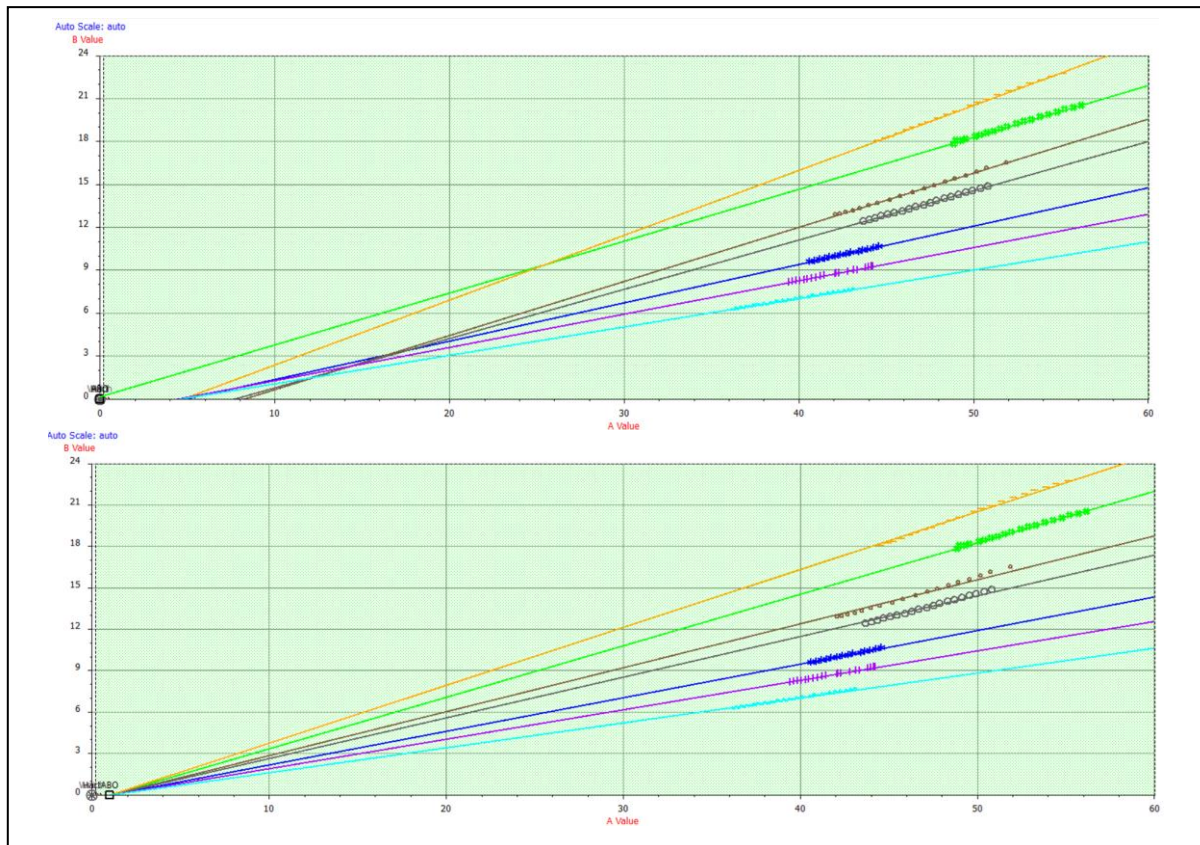


Abbildung 60: Linearisierte Kurven im A/B-Diagramm vor (oben) und nach (unten) der Offset-Festlegung

Dieser Fehler kann in die „Richtigkeit“ als systematischer Unterschied eingehen. Dabei würde je nach Steigung der Gerade die Auswirkung auf den Messwert unterschiedlich ausfallen. Es ist also möglich, dass ein Bereich im Verdichtungstest nicht genau definiert ist und weitere Folgefehler möglich sind. Es ist anzumerken, dass keine Leitlinien zur Ermittlung des Offsets im Falle von großen Streuungen verfügbar sind und daher auf Erfahrungswerte der Firma *Tews Elektronik* zurückgegriffen werden musste. Um die Wahrscheinlichkeit von systematischen Fehlern zu reduzieren, wird empfohlen eine Vorgehensweise zu definieren. Aus diesem Grund sind weitere Untersuchungen in diesem Bereich empfehlenswert. Besonders Geraden mit großen Winkeln (Steigung) können durch die Korrektur des Offsets betroffen sein. Eine dichteunabhängige Messung ist insbesondere bei indirekten Methoden wichtig. Zudem muss berücksichtigt werden, dass der Verdichtungstest erst durchgeführt werden kann, wenn eine Kalibrierung vorliegt, sodass unpräzise Messwerte durch den Dichteinfluss entstehen können. Sofern eine Dichtemessung mit einem Gerät möglich ist, kann auch der Einfluss der Dichte durch Dichtekalibrierungen nach KUPFER (1997) kompensiert werden.

Einfluss des Referenzverfahrens

Indirekte Methoden können nur genauso präzise und richtig sein wie die direkte Methode mit der die Referenzwerte ermittelt worden sind. Denn dieser gibt den „wahren“ Wert an. Damit kommt dem Referenzverfahren besondere Wichtigkeit zu, weil eine unzuverlässige direkte Methode zu Folgefehlern in der indirekten, wie der Mikrowellenresonanz-Methode in der Kalibrierung, führen kann.

Die Ermittlung der „wahren“ Werte wurde mittels der Trockenschränk-Methode durchgeführt. Für diese Methode wird angenommen, dass der Massenverlust durch Trocknung bei bestimmten Parametern gleich dem Feuchtegehalt im Produkt ist (ISO 1993). ISENGARD (2001) stellt allerdings fest, dass der Massenverlust bei Trocknungs-Methoden durch alle flüchtigen Stoffe während der Trocknung verursacht werden, also sowohl durch die Freisetzung von Wasser als auch durch flüchtige Stoffe, welche aus thermo-chemischen Reaktion hervorgehen können (ISENGARD 2001). Die Tatsache, dass das Trockenschränkverfahren Wasser nicht spezifisch bestimmt werden kann (ISENGARD 2008), könnte zu Unterschieden im Soll-Ist-Vergleich der Messwerte aus dem Referenzverfahren (in dieser Untersuchung) und des Mikrowellenresonanzverfahrens in den vorliegenden Untersuchungen beigetragen haben (siehe Kapitel 5.2.5). Während der Massenverlust einen Wassergehalt von z.B. 5 % (Trockenschränk) vorgibt, könnte im Messgerät mittels Mikrowellenresonanz ein niedrigerer Messwert ausgegeben werden, wie auch in der Probe W2 und W8 beobachtet wurde. Außerdem ist es möglich, dass beispielsweise ein Teil des chemisch gebundenen Wasser mittels Trocknung freigesetzt wird und in den Massenverlust eingeht, wiederum aber dieser Teil des Wassers nicht durch das Messgerät *Tews MW 1150* detektiert werden konnte, weil stark gebundenes Wasser im elektrischen Wechselfeld nicht orientiert werden kann (ISENGARD 1995). Allerdings kann der Einfluss des Referenzverfahrens auf den Massenverlust, bedingt durch die Matrix oder auch Partikeleigenschaften, unterschiedlich sein. RÜCKOLD ET AL. (2000) lehnen beispielsweise Trocknungs-Methoden für die Wassergehaltbestimmung in Milchpulvern ab (siehe Kapitel 5.2.5).

Einflüsse in der Methodik

Auch in der Methodik können Fehlerquellen für Unterschiede in den Messergebnissen liegen. Es muss berücksichtigt werden, dass Veränderungen in der Feuchte der Referenzmaterialien über der Zeit der Messungen und Lagerung nicht ausgeschlossen werden können. Der Kontakt der Referenzmaterialien mit der Atmosphäre konnte nicht vermieden werden, sodass es zu Adsorption/Absorption und Desorption bei der Probennahme aus dem Probenvorratsgefäß gekommen sein könnte. Dieses ist genauso bei der Ermittlung des Referenz-Wassergehalts während der Probenwägung möglich.

Auch wenn das Referenzmaterial aus der identischen Grundgesamtheit stammt, können inhomogene Verteilungen bzw. verschiedene Beladungen der Partikel mit Wasser möglich sein. Beide genannten Fehlerquellen stellen Quellen für abweichende Messwerte zwischen der Trockenschrankmethode und der Mikrowellenresonanz-Methode dar.

Es wurde festgestellt, dass die Mikrowellenresonanz-Methode auf Grundlage der gewonnenen Daten präzise Messwerte liefert (siehe Kapitel 5.3.2). Vor diesem Hintergrund muss in Betracht gezogen werden, dass der Mittelwert \bar{y} aufgrund der hohen Präzision der Messwerte in dem t -Tests als signifikant unterschiedlich erscheinen lässt, obwohl er sich möglicherweise innerhalb der Ausschluss-Grenzen bewegt. Dieses wird besonders im Probe W8 deutlich, bei der eine geringe systematische Messabweichung von -0,13 % als signifikant unterschiedlich festgestellt wird. Der Streubereich und damit auch die Standardabweichung ist bei einem sehr präzisen Verfahren deutlich kleiner, sodass dessen Messwerte nach dem t -Test unbegründet als unterschiedlich gewertet werden könnten. Dieser Sachverhalt wird in der folgenden Abbildung veranschaulicht.

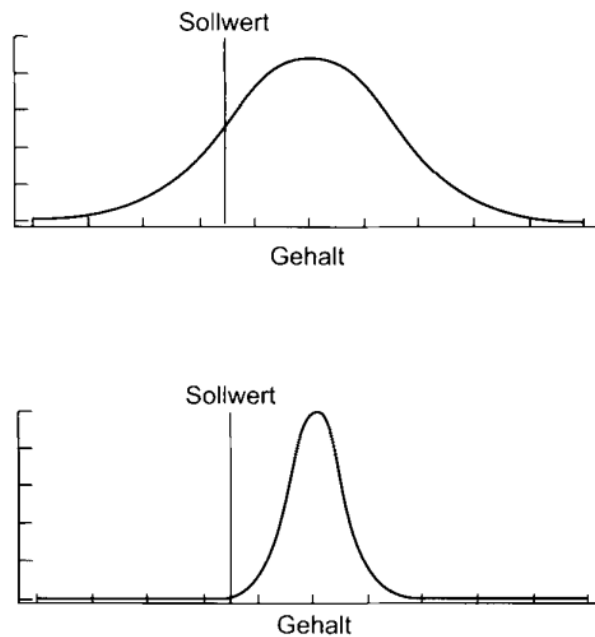


Abbildung 61: Auswirkung einer präzisen und nicht-präzisen Methode auf den t-Test (KROMIDAS 2011)

Potenzial für die Erhöhung der Richtigkeit

Da die ermittelten Messwerte mittels des Mikrowellenresonanzverfahrens nahe an den Soll-Werten liegen bzw. um diese schwanken, kann die Kontrolle verschiedener Faktoren deutlich zur Verringerung der festgestellten systematischen Messabweichungen und damit auch zur Richtigkeit beitragen. Die Einflussgrößen sollten intensiver kontrolliert werden. Beispielsweise könnte durch einen externen Temperaturfühler die tatsächliche Proben temperatur erfasst werden, wie er durch die Firma Tews Elektronik erhältlich ist. Unter Einsatz von spezifischen Korrekturwerten wäre eine Kompensation möglich. Zudem ist eine Aufstellung von produktspezifischen Temperaturmodellen in Abhängigkeit des Wassergehalts denkbar, um systematische Fehler zu verringern. Geringe Temperaturschwankungen können in der Praxis so auch bei breiteren Spezifikationsgrenzen bereinigt werden.

Weiterhin können in den Verdichtungstest zusätzliche Feuchtestufen einbezogen werden um genauere Korrekturen durch einen Offset ableiten zu können. Außerdem sollte überprüft werden, ob sich andere Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts, wie die Karl-Fisch-Titration, eignen. Die Kalibrierung muss auf eine direkte Methode beruhen, die einen möglichst genauen Wassergehalt wiedergibt, auf dessen Werte die indirekte Methode basieren (ISENGARD ET AL. 2010). Generell

bedingt eine größere Stichprobe für die Bestimmung des Soll-Wertes einen zuverlässigeren „wahren“ Wert. Die Stichprobe sollte bei zukünftigen Untersuchungen mindestens genauso so hoch sein, wie die der zu validierenden Methode.

Trotz der genannten Fehlerquellen trat in den Messwerten der Referenzmaterialien in einem Feuchtebereich zwischen 2,02 % bis 14,76 % nur eine maximale absolute systematische Abweichung von 0,51% vom Soll-Wert auf. Aufgrund der begrenzten Zeit war eine zuverlässigere Kalibration in dem großen Feuchtebereich nicht möglich, welche signifikant die „Richtigkeit“ erhöhen würde.

Dazu muss beachtet werden, dass ein zuverlässiges Referenzverfahren der Kalibrierung zugrunde liegen sollte (siehe Kapitel 5.2.5). Dieses wird insbesondere an der Probe W3 mit einer Referenzfeuchte von 6,31 % erkennbar, in dessen Bereich die Residuen der Kalibration minimal sind. Dort wurde kein signifikanter Unterschied zwischen der Mikrowellenresonanzmethode und der Referenzmethode festgestellt. Es wird empfohlen, eine große Anzahl an Kalibrationspunkten in dem gewünschten Feuchtebereich zu verwirklichen. In der Praxis sind die relevanten Feuchtebereiche deutlich enger als in den vorliegenden Untersuchungen und damit weniger aufwendig, da produktspezifische Spezifikationsgrenzen firmenintern definiert sind.

6. Zusammenfassung

In dem durchgeführten Projekt wurde die Mikrowellenresonanz-Technologie zur Wassergehaltbestimmung in pulverförmigen Lebensmitteln untersucht. Die Messungen wurden mit dem Laborgerät *Tews Elektronik MW 1150* im Institut Lebensmittelwissenschaften der Hochschule Osnabrück durchgeführt. Das Messprinzip beruht auf der Wechselwirkung von Wassermolekülen im elektrischen Feld, welches durch Mikrowellen induziert wird.

Im Vordergrund standen die Feststellung von messbestimmenden Einflussgrößen und die Ermittlung der Genauigkeit zur Wassergehaltsbestimmung mittels Mikrowellenresonanz anhand von Messreihen. Die notwendigen Referenzmaterialien unterschiedlicher Feuchte konnten mit Hilfe einer feuchten Atmosphäre im Klimaschrank befeuchtet oder mit einer kontrollierten Trocknung im Trockenschrank hergestellt werden. Mit den Referenzmaterialien wurde eine produktspezifische Kalibrierung für das Mikrowellenresonanz-Messgerät erstellt. Auf Basis dieser Kalibrierung wurden die Untersuchungen durchgeführt. Der Arbeitsbereich der Untersuchungen lag zwischen 1,00 % (*m/m*) - 14,77 % (*m/m*) bezogen auf die Einwaage.

Als Analyseobjekte wurden Weizenstärke, Magermilchpulver und Hühnereiweißpulver ausgewählt. Als mögliche Einflussgrößen wurden die Proben temperatur, Schüttdichte, Füllhöhe sowie das Referenzverfahren anhand dieser Referenzmaterialien untersucht.

Es war zu erwarten, dass **Proben temperatur** einen Einfluss auf die ausgegebenen Messwerte der untersuchten pulverförmigen Lebensmittel hat. Das zeigten auch die Messreihen in dieser Arbeit. Mit steigender Temperatur wurden zunehmende Feuchte-Messwerte der Referenzmaterialien festgestellt. Der Temperatureffekt ist wahrscheinlich auf ein Zusammenspiel der Erhöhung der Mobilität von Wassermolekülen und daraus folgenden dielektrischen Veränderungen des feuchten Materials zurückzuführen. Bei einer Temperaturdifferenz von 10 °C zeigten sich Messwert-Veränderungen von bis zu 0,74 % (*m/m*) für Hühnereiweißpulver, 1,03 % (*m/m*) bei der Weizenstärke und 1,10 % (*m/m*) bei dem Magermilchpulver.

Besonders auffällig ist, dass der Einfluss der Temperatur mit zunehmendem Wassergehalt im Messobjekt steigt. Der Temperatureinfluss wirkt sich auf die absoluten Messwerte der pulverförmigen Lebensmittel aufgrund der produktspezifischen Kalibrierungen spezifisch auf das jeweilige Lebensmittel aus.

Der **Temperatureinfluss** muss durch verschiedene Maßnahmen kontrolliert werden. Sofern möglich, sollten daher Messungen und Kalibrierung unter konstanten Temperaturbedingungen durchgeführt werden. Falls dies nicht möglich ist, können Kalibrierungen in einem größeren Temperaturbereich erfolgen und unter Einsatz eines gerätekompabilen Proben-Temperaturfühlers auf ein geringes Maß minimiert werden. Eine Korrektur durch Temperaturmodelle, auf Grundlage von $F(\psi)$ -Werten, könnte in Abhängigkeit des Wassergehalts möglich sein.

Eine **dichteunabhängige Messung** ist möglich, sofern die linearisierten Kurven im A/B -Diagramm durch einen gemeinsamen Schnittpunkt verlaufen. Hervorzuheben ist die Feststellung, dass dieser Sachverhalt über den betrachteten Feuchtebereich nicht beobachtet wurde. Dieses zeigte sich bei allen untersuchten Referenzmaterialien. Im Rahmen der Kalibrierung wurde manuell ein gemeinsamer Schnittpunkt festgelegt.

Die Untersuchungen zum **Dichteeinfluss** haben zwischen den pulverförmigen Lebensmitteln verschiedene Ergebnisse gezeigt. Bei einer 10-fachen Aufklopfung des Magermilchpulvers wurde in den untersuchten Referenzmaterialien kein nennenswerter Dichteeinfluss festgestellt. Ein größerer Dichteeinfluss wurde dagegen in jeweils einem Referenzmaterial mit absoluten Veränderungen der Messwerte von 0,19 % (m/m) an der Weizenstärke und 0,16 % (m/m) an dem Hühnereiweißpulver beobachtet werden. Eine nahezu dichteunabhängige Messung ist mittels Mikrowellresonanz zwar möglich, war allerdings in den Untersuchungen von der Güte des softwareinternen Verdichtungstests abhängig. Daher kann über einen großen Konzentrationsbereich die Korrektur fehlerhaft sein und ist zudem stark produktspezifisch.

Durch **stärkere Kompression im Verdichtungstest** kann die Kompensation des Dichteeinflusses optimiert werden. In der Praxis sollten Komprimierungen des

Materials durch Erschütterungen oder Aufsetzen der Verschlusskappe vermieden werden. Eine standardisierte Befüllung des Probenrohres oder eine Dichtekalibrierung (sofern technisch möglich) könnten den Dichteeinfluss verringern.

Das Mikrowellenresonanzverfahren hat bis zu einer **Probenrohr-Füllhöhe** von 40 % ein robustes Verhalten und in den Messwerten nur minimale Veränderungen von > 0,1 % gezeigt. Ein ausgeprägter Einfluss wurde bei einer Füllhöhe von 20% mit Veränderungen der Messwerte von bis zu -1,23 % bis zu -1,81 % über alle untersuchten pulverförmigen Lebensmittel festgestellt. Die vollständige Detektion der Feuchte ist unter einer Füllhöhe von 40% nicht mehr gewährleistet. Um mögliche Messfehler zu vermeiden, sollte das Probenrohr daher vollständig gefüllt sein.

Als Referenzverfahren zur Wassergehaltbestimmung wurde **Trockenschrank-Verfahren** gewählt. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass bei Bestimmung des Massenverlustes nicht zwischen Wasser und anderen flüchtigen Stoffe differenziert werden kann. Es ist möglich, dass der als Referenzfeuchte angegebene Wert auch Massenverluste durch andere flüchtige Stoffe enthält. Des Weiteren deuten die durchgeführten TGA-DSC Messungen darauf, dass das Wasser unter den im Referenzverfahren vorgegebenen Temperaturbedingungen nicht vollständig verdampft. Es wurden tendenziell höhere Massenverluste durch Anwendung festgelegter Temperaturen festgestellt, welche primär auf Wasserverdampfung zurückgeführt werden können. Bei der Auswahl des Referenzverfahrens muss daher beachtet werden, dass die Selektivitäten ähnlich sind, also der gemessene Wassergehalt mit dem Detektionsbereich des Mikrowellenresonanzverfahrens korrespondiert.

Die Untersuchungen zur **Genauigkeit des Mikrowellenresonanzverfahrens** wurden auf Grundlage der vorliegenden Kalibrierung der Weizenstärke gewonnen und mit Messungen unter Wiederholbedingungen durchgeführt. Die Untersuchung der Präzision wurde in die Messpräzision und die Methodenpräzision unterteilt

Hervorzuheben ist die besonders hohe **Messpräzision** über einen Arbeitsbereich von 2,02 % (*m/m*) bis 14,58 % (*m/m*) in der geringe Wiederholstandardabweichungen von 0,016 % bis 0,060 % (*m/m*) beobachtet wurden. Die durch das Messsystem

verursachten zufälligen Messabweichungen (Streuung) sind daher gering. Mit Hilfe der statistischen Analyse konnte bewiesen werden, dass das Mikrowellenresonanzverfahren präzise Messwerte für Weizenstärke als Messobjekt liefert. Die Variationskoeffizienten V_K von 0,17 % bis 0,81 % wurden statistisch bestimmt, die sich unter der Grenze für Feuchtemessungen von $V_K < 2$ % befinden.

Die Untersuchung der **Methodenpräzision** bezieht die Schwankung über alle Probenvorbereitungsschritte, also einschließlich der Probenbefüllung mit ein. Die Mikrowellenresonanz-Methode zeigte im Feuchtebereich von 2,02 % (m/m) bis 14,58 % (m/m) präzise Messwerte. Bei einer 10-fach-Bestimmung wurde eine maximale Wiederholstandardabweichung von 0,232 % (m/m) beobachtet. Für den Arbeitsbereich von 1 % - 10% wurde ein maximaler Variationskoeffizient von 4,03 % und im Bereich von > 10% eine Variationskoeffizienten $V_K = 2,30$ % ermittelt. Auch diese befinden sich innerhalb der zulässigen Grenzen von 1 % - 10% mit $V_K > 5$ % und für den Bereich von > 10 % mit $V_K > 3$ %.

Die **Richtigkeit (trueness)** der Mikrowellenresonanz-Methode wurde statistisch anhand des Sollwert- t -Tests ($P = 95$ %) mit den als richtig anerkannten Feuchte-Werte der 8 untersuchten Referenzmaterialien durchgeführt. Die Referenzwerte wurden mit dem Trockenschränkverfahren ermittelt. Über dem Arbeitsbereich von 2,02 % (m/m) bis 14,58 % (m/m) konnte an einer Probe mit einer Referenzfeuchte von 6,32 % (m/m) ein richtiges Ergebnis festgestellt werden. Die übrigen 7 Proben wiesen laut t -Tests einen signifikanten Unterschied zu den Mittelwerten auf. Es muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der hohen Präzision der Mikrowellenresonanz-Methode die ermittelten Werte als signifikant erscheinen. Bei einer Referenzfeuchte von 2,02 % (m/m) wurde eine systematische Messabweichung von 1,00 % festgestellt, deutlich geringere Werte waren für die systematischen Messabweichungen im Bereich von 4,81 % (m/m) bis 14,77 % mit maximal 0,51 % (m/m) vom Referenzwert festzustellen. Durch eine größere Stichprobe oder verschiedenen Kalibrierfunktionen in der Kalibrierung kann eine entscheidende Verbesserung der Richtigkeit erwartet werden.

Trotz der festgestellten Einflussgrößen war es möglich, über einen großen Arbeitsbereich Messwerte zu erzielen, welche nahe an den Messwerten des

Referenzverfahrens lagen. Es ist zu erwarten, dass unter Anwendung von Maßnahmen zur Kontrolle der Einflussgrößen die Messung mittels Mikrowellenresonanz im gewissen Rahmen beherrscht werden kann. Einige Maßnahmen wurden in der vorliegenden Arbeit vorgestellt.

Wie auch aus den Untersuchungen hervorgeht, muss die **Kalibrierung** mit akribischer Genauigkeit und im größtmöglichen Umfang durchgeführt werden. Dies kann mit einem hohen zeitlichen und finanziellen Aufwand verbunden sein, was einen Nachteil für alle indirekten Methoden darstellt. Auch nach Erstellung einer Kalibrierung muss von einer nachfolgenden Korrektur ausgegangen werden. Innerhalb der Kalibrierung muss zudem eine Überprüfung des Dichteinflusses erfolgen und gegebenenfalls korrigiert werden.

Bezogen auf die **Messzeit** zeigt die Mikrowellenresonanz einen deutlichen Zeitvorteil gegenüber den konventionellen Methoden, wie die der Trockenschrankmethode oder der Karl-Fischer-Titration. Das Mikrowellenresonanzverfahren kann sich insbesondere für Kontrollpunkte in der Qualitätssicherung oder in der Produktion qualifizieren, an der eine schnelle Einschätzung und schnelle Bestimmung der Feuchte benötigt wird und somit eine Anpassung der Prozessparameter erfolgen kann. Die hohe **Präzision** und Selektivität der Mikrowellenresonanz begünstigt eine zuverlässige Erfassung von Abweichungen an der Produktionslinie, welche zur Aufrechterhaltung der Produktqualität durch schnelles Eingreifen in den Prozess bei Abweichungen beitragen kann, sofern eine Kalibrierung mit hoher Güte vorliegt. Dies führt zu weniger Ausschuss und einer höheren Linienleistung. Da die Messung mittels Mikrowellenresonanz nur eine Befüllung als Vorbereitungsschritt bedarf und keine Chemikalien verwendet werden müssen, ist dieses Verfahren durch die **einfache Bedienung** vielseitig einsetzbar und wenig zeitintensiv. Die Zeiteinsparung kann zu **Kostenreduktion** führen, welche vor allem wegen des steigenden Wettbewerbs immer wichtiger wird. Messgeräte mit größerem Durchmesser der Messkammer erlauben auch die Untersuchung von grobkörnigen Lebensmitteln, wie z.B. Gewürzkörner. Durch die hohe **Eindringtiefe** der Mikrowellen kann die Feuchte nicht nur an der Oberfläche gemessen werden, sondern auch in tieferen Schichten des Feststoffs. Da es sich um eine **zerstörungsfreie Messmethode** handelt, kann unter Einsatz verschiedener Sensoren, die Mikrowellenresonanz in die

Online-Messung implementiert werden. Dieses bietet die Möglichkeit zur kontinuierlichen Prozesskontrolle. Die Messung mittels Mikrowellenresonanz kann auf Basis der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse für den Einsatz in der Praxis empfohlen werden. Vor dem Einsatz in der Praxis sollten jedoch produkt- und prozessspezifische Voruntersuchungen erfolgen.

7. Ausblick

Für die Unterstreichung der Praxistauglichkeit ist eine Teilnahme an Ringversuchen mit den verwendeten Messgeräten sinnvoll. Sie lässt auch weitere Fehlerquellen oder bestimmte Systematiken in Messabweichungen schließen, die im Anschluss quantifiziert werden können. Dazu sollten die Einflussgrößen soweit wie möglich durch die aufgeführten Vorschläge beherrscht werden. Zudem sollten auch Daten gewonnen werden, welche realistischen Schwankungen in der Produktion ausgesetzt sind, sofern dieser als Einsatzort vorgesehen ist. Um die Hürde für die Auswertung zu minimieren, sollten langfristig leicht verständliche Verfahrensanweisungen für Statistikprogramme bzw. vorgefertigte Excel-Tabellen speziell für die Auswertung von Messmethoden definiert werden.

Im Zuge des steigenden wirtschaftlichen Wettbewerbs ist insbesondere das Potential für die Kosteneinsparung unter Einsatz der Mikrowellenresonanz als In-Line oder On-Line Kontrolle ein entscheidender Faktor. Für die Verdeutlichung der Auswirkungen kann daher eine finanzielle Betrachtung durchgeführt werden. Die Mikrowellenresonanz-Technologie sollte insbesondere auch als Potential für eine nachhaltige Unternehmenspolitik berücksichtigt werden.

Die frühzeitige Erfassung von Abweichungen durch die hohe Präzision, dient das Messprinzip als Quelle für Energieeinsparungen durch zu hohe Trocknungstemperaturen und Ressourcenschonung aufgrund von weniger Produktionsausschuss.

Bei pulverförmigen Lebensmitteln handelt es sich um Produkte, die natürlichen Schwankungen ausgesetzt sind. Es ist daher für das jeweilige Unternehmen eine entscheidende Frage, inwieweit Schwankungen in der Feststoffzusammensetzung einen Einfluss auf die Messwerte bzw. Kalibrierung haben. Für die Untersuchungen

könnten Muster aus verschiedenen Chargen verwendet werden. Die Einbeziehung weiterer Modelle der Firma Tews Elektronik ist zu empfehlen.

In zukünftigen Durchführungen könnten zudem produktspezifische Temperaturmodelle in Abhängigkeit vom Wassergehalt unter Zuhilfenahme von mathematischen Methoden entwickelt werden, welche annähernd auf andere Produkte übertragen werden könnten. Da in der Praxis deutlich engere Arbeitsbereiche relevant sind, ist eine geringere Komplexität der Auswertung zu erwarten.

Dabei können Forschungstätigkeiten erfolgen, die nicht nur Kalibrierungen enthalten, sondern auch spezifische Durchführungen von Messungen mittels Mikrowellenresonanz. Denn nur diese unterstreichen insbesondere die Praxistauglichkeit dieser Technologie. Denkbar ist auch eine Untersuchung anhand von Messungsreihen, die auf Grundlage einer Kalibrierung mittels Karl-Fischer-Titration gewonnen wurden. Darunter können Kalibrierungen mit der Angabe Massenprozent, bezogen auf die Trockensubstanz der Referenzfeuchte, berücksichtigt werden.

Zu empfehlen sind außerdem Leitfäden, welche Best-Practice-Beispiele für geeignete Korrekturen im Verdichtungstest oder eine Durchführung zur Feststellung des Temperatureinflusses für das jeweilige untersuchte Projekt enthalten. Des Weiteren sollte eine explizite Methode im Handbuch für die Durchführung einer Messung mittels Mikrowellenresonanz definiert werden, das zum Beispiel die in dieser Arbeit vorgestellten Vorschläge für die Probenbefüllung mitberücksichtigt.

Abstract

The water content affects the technological, microbiological and sensory properties of food. For the determination of the water content in foodstuffs, various methods are available, however, which can be costly and time consuming. The water content determination by means of microwave resonance is characterized by a very short measurement time, non-destructive measurement and deep penetration into the measured substance.

The objective of this thesis was to determine the *accuracy* of microwave resonance as a method for measuring the water content using powdered foodstuffs, and to identify the influence factors that are critical for the measurement. The experiments served to assess the potential applicability of the method in practice.

The reference materials required with various levels of moisture content were moistened by means of a set humid atmosphere in the climate chambers or produced by monitored drying in the drying oven. These materials were used to perform product-specific calibrations. The drying oven method was used as a reference method.

The potential influence factors that were investigated were the sample temperature, product density and filling height and the reference method, on the basis of wheat starch, skimmed milk powder and egg white powder. The findings were as follows:

- The sample temperature has an influence on the output measurement values for the foodstuffs examined. As temperature increases, the output measurement values increase. The influence of temperature is greater as water content increases and the influence is dependent on the specific substance.
- In the case of the skimmed milk powder no significant influence could be detected for density as density increased. In contrast, density was found to have an influence for the wheat starch and the egg white powder at the tenth tapping of the material and above, with maximum absolute changes between 0,16% (*m/m*) and 0,18 % (*m/m*). The degree of the density influence can be affected by the compression test of the measurement device's software.

- Reducing the filling height from 100 % down to 40 % resulted in no pronounced changes in the measurement values. At a sample filling height of 20 % and below the sample height was found to have a greater influence. For all foodstuffs changes of up to -1,81 % (*m/m*) occurred in the measurement values.
- The thermo balance and the heat flow calorimeter were used to determine temperatures that mark the end of the water evaporation. Drying at the limit of these temperatures showed a tendency towards higher mass losses than was the case for the oven-drying-method. The results indicate that not the full water content is detected by the use of the oven-drying-standards

Using wheat starch as an example, the investigations of the *accuracy* of the microwave resonance method were performed with the underlying calibration with a correlation of $r = 0.998$ and a residual standard deviation of 0,235 % (*m/m*). The working range was between 2,03% (*m/m*) and 14,77% (*m/m*). The measurement values were collected under *repeatability conditions*.

- The coefficients of variation for the measurement precision and method precision were within the permitted limits across the entire investigated water content range. For the measurement *precision* a maximum repeatability standard deviation of 0,060 % (*m/m*) was observed. In the analysis of the method precision a maximum repeatability standard deviation of 0,232 % (*m/m*) was found. The microwave resonance method can provide very precise measurement values.
- The statistical evaluation of the *trueness* was performed on the basis of the *one-sample-t-test*. Across a moisture-content range of 2,03 % (*m/m*) to 14,77 % (*m/m*) 7 of the 8 samples examined displayed a significant difference to the measurement values collected by means of the drying cabinet, with a probability of 95 %. The greatest systematic deviation found, 1.00% (*m/m*), occurred at a reference moisture content of 2.03 % (*m/m*). In the water content range of 4,81 % (*m/m*) to 14,77 % (*m/m*) the greatest systematic measurement deviation was 0,51 % (*m/m*) from the reference.

Literaturverzeichnis

BARBOSA-CÁNOVAS, G.V., ORTEGA-RIVAS, E., JULIANO, P., YAN, H. (2005): Food Powders. Physical Properties, Processing, and Functionality. 1. Aufl. s.l.: Springer-Verlag.

BAUER, K.H., FRÖMMING, K.-H., FÜHRER, C., EGERMANN, H. (1999): Pharmazeutischen Technologie. 6.,. Aufl. Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag.

DIN 1319 (1995): Grundlagen der Messtechnik. (Hrsg.) Deutsches Institut für Normung. Normenausschuss Einheiten und Formelgrößen, Berlin: Beuth Verlag GmbH.

DIN EN ISO 1666 (1998): Stärke - Bestimmung des Feuchtegehaltes – Wärmeschränkverfahren. (Hrsg.) Deutsches Institut für Normung. Berlin: Beuth Verlag GmbH

FIGURA, L.O. (2004): Lebensmittelphysik: Physikalische Kenngrößen - Messung und Anwendung. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag.

GIANCOLI, D.C. (2010): Physik: Lehr- und Übungsbuch: Pearson Deutschland.

GRAEBIG, K. (2010): Dictionary of quality management: Beuth Verlag GmbH.

HÄSSELBARTH, W. (2004): BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen. 1. Fassung vom 11. März 2004. Berlin: Bundesanst. für Materialforschung und -prüfung.

HAUSCHILD, T. (2005): Density and Moisture Measurements Using Microwave Resonators. In: Klaus Kupfer (Hg.): Electromagnetic Aquametry. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, S. 193–215.

HERMANN, R., SIKORA, J. (1997): Mikrowellen-Feuchtemessung mit Resonatoren und ihre Anwendung. In: Klaus Kupfer (Hg.): Materialfeuchtemessung. Grundlagen, Meßverfahren, Applikationen, Normen ; ... mit 19 Tabellen, Bd. 513. Renningen-Malmsheim: Expert-Verl. (Kontakt & Studium, 513), S. 291–310.

IGLESIAS, H. (2012): Handbook of Food Isotherms: Water Sorption Parameters For Food And Food Components: Elsevier Science.

ISENGARD, H.-D. (1995): Rapid water determination in foodstuffs. In: *Trends in Food Science & Technology* 6 (5), S. 155–162.

ISENGARD, H.-D. (2001): Water content, one of the most important properties of food. In: *Food Control* 12 (7), S. 395–400.

ISENGARD, H.-D. (2008): Water determination – Scientific and economic dimensions. In: *Food Chemistry* 106 (4), S. 1393–1398.

ISENGARD, H.-D., MERKH, G., SCHREIB, K., LABITZKE, I., DUBOIS, C. (2010): The influence of the reference method on the results of the secondary method via calibration. In: *Food Chemistry* 122 (2), S. 429–435.

ISO 5725 (2002): Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen. Deutsches Institut für Normung e.V. Berlin

JONES, S.B., OR, D. (2005): Thermal and Geometrical Effects on Bulk Permittivity of Porous Mixtures Containing Bound Water. In: Klaus Kupfer (Hg.): *Electromagnetic Aquametry*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, S. 71–92.

KLEIN, A. (1997): Möglichkeiten und Grenzen der Feuchtebestimmung mit Mikrowellen-Transmissionsmessungen. In: Klaus Kupfer (Hg.): *Materialfeuchtemessung. Grundlagen, Meßverfahren, Applikationen, Normen ; ... mit 19 Tabellen*. Renningen-Malmsheim: Expert-Verl. (Kontakt & Studium, 513), S. 311–318.

KNÖCHEL, R., DASCHNER, F., TAUTE, W. (2001): Resonant microwave sensors for instantaneous determination of moisture in foodstuffs. In: *Food Control* 12 (7), S. 447–458.

KRASZEWSKI, A. (1980): Microwave Aquametry. In: IEEE Xplore (Hg.): *Microwave Aquametry*. Unter Mitarbeit von Andrej Kraszewski. 10th European Microwave Conference. Warszawa, Poland, S. 48–58.

KRASZEWSKI, A.W. (2005): Recent Developments in Electromagnetic Aquametry. In: Klaus Kupfer (Hg.): *Electromagnetic Aquametry*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, S. 1–12.

KROMIDAS, S. (2011): *Validierung in der Analytik*. 2., überarb. Aufl. Weinheim [u.a.]: Wiley-VCH.

KUPFER, K. (1997a): *Materialfeuchtemessung. Grundlagen - Meßverfahren - Applikationen - Normen : mit 260 Bildern, 19 Tabellen und 386 Literaturstellen*. Renningen-Malmsheim: Expert-Verlag.

- Kupfer, K. (Hg.) (1997b): Materialfeuchtemessung. Grundlagen, Meßverfahren, Applikationen, Normen ; ... mit 19 Tabellen. Renningen-Malmsheim: Expert-Verl. (Kontakt & Studium, 513).
- KUPFER, K. (Hg.) (2005): Electromagnetic Aquametry. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag.
- LEWICKI, P.P. (2004): Water as the determinant of food engineering properties. A review. In: *Journal of Food Engineering* 61 (4), S. 483–495.
- MATHLOUTHI, M. (2001): Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. In: *Food Control* 12 (7), S. 409–417.
- MATISSEK, R., FISCHER, M., STEINER, G. (2014): Lebensmittelanalytik. 5., vollst. überarb. Ausg. Berlin [u.a.]: Springer Spektrum.
- MELLMANN, J.; SCHLEMM, U.; Kocsis, L.; Richter, H.; Farkas, I. (Hg.) (2008): On-Line Microwave Measurement of the Moisture Content of Wheat. 17th IFAC World Congress. Seoul.
- MEYER, A.HAGEN, REINHART, A. (2007): LFGB, BasisVO. Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch : Verordnung (EG) Nr. 178/2002, Auszüge ; Kommentar. München: Beck.
- ORTEGA-RIVAS, E., JULIANO, P., YAN, H. (2006): Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- REH, C., BHAT, S.N., BERRUT, S. (2004): Determination of water content in powdered milk. In: *Food Chemistry* 86 (3), S. 457–464.
- RÜCKOLD, S., GROBECKER, K.H., ISENGARD, H.-D. (2000): Determination of the contents of water and moisture in milk powder. In: *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368 (5), S. 522–527.
- SAHIN, S., SUMNU, S.GULUM (2006): Physical properties of foods. New York: Springer.
- STUCHLY, S.S. (1970): Dielectric properties of some granular solids containing water. In: *Journal of Microwave Power*, (5), S. 62–80.
- TA Instruments (2010): Anwender-Schulung Thermogravimetrische Analyse. Eschborn

TEWS Elektronik (2014): Feuchte- und Dichtemessung für Prozess und Labor.
Hamburg

TSCHEUSCHNER, H.D. (2004): Grundzüge der Lebensmitteltechnik: Behr.

VUATAZ, G., MEUNIER, V., ANDRIEUX, J.C. (2010): TG–DTA approach for
designing reference methods for moisture content determination in food powders. In:
Food Chemistry 122 (2), S. 436–442.

YAZGAN, S., BERNREUTHER, A., ULBERTH, F., ISENGARD, H. (2006): Water –
an important parameter for the preparation and proper use of certified reference
materials. In: *Food Chemistry* 96 (3), S. 411–417.

Anhang

A)	Produktspezifikationen.....	133
B)	Statistische Tabellen.....	143
C)	Sorptionsisotherme.....	147
D)	Messwert zur Einflussgröße.....	148
E)	Kalibrierung.....	157
F)	Genauigkeit.....	161

A) Produktspezifikationen



Produktinformation

Seite 1

FOODSTAR

Zolltarifnummer: 11081100

Code: 01001-L

Beschreibung

FOODSTAR ist eine native, heißquellende Stärke mit gleich bleibend guter Viskosität und ausgezeichneter Backfähigkeit. Grundlage für die Herstellung sind ausgesuchte Weizenmehlqualitäten und unbehandeltes Quellwasser.

Chemische und physikalische Richtwerte

Konsistenz:	Pulver
Geruch:	arteigen
Geschmack:	arteigen
Farbe:	weiß
Feuchtigkeit:	max. 13,0 %
Trockensubstanz:	min. 87,0 %
pH – Wert:	ca. 4,3
Protein (N*6,25):	max. 0,30 %
Mineralstoffe:	max. 0,20 %
Schüttgewicht:	ca. 550 g/l

Nährwerte (unterliegen natürlichen Schwankungen)

Energiegehalt:	1474 (kJ/100 g)
	347 (kcal/100g)
Protein:	0,2 g/100g
Fett:	0,05 g/100g
Gesättigte Fettsäuren:	< 0,05 g/100g
Kohlenhydrate:	86,1 g/100g
Ballaststoffe:	0,5 g/100g
Zucker:	0,14 g/100g
Natrium:	0,01 g/100g

Mikrobiologie

Gesamtkeimzahl / g:	max. 10.000
Hefen / g:	max. 1.000
Schimmel / g:	max. 1.000
Salmonellen:	neg. / 25 g

Einsatzbereiche

- Feine Backwaren
- Dauerbackwaren
- Backmischungen
- Füllungen
- Saucen/ Dressings
- Feinkostzubereitungen
- Süßwaren

We 26.07.2013 Version 3

Druckdatum: 21.08.2014



Produktinformation

Seite 2

Funktionalität

- Viskositätseinstellung/ Konsistenzgebung/ Verdickungsmittel
- Verbesserung der Krumenstruktur bei Feinbackwaren
- Stabilisierung von Lebensmittelszubereitungen
- Einstellung des Proteingehaltes

Dosierung

FOODSTAR reguliert die Feuchtigkeit und bindet größere Mengen an Flüssigkeit. Allgemein gilt, dass FOODSTAR entsprechend der gewünschten Textur und Viskosität des verzehrsfertigen Produktes dosiert wird. Bei konkreten Fragen zu Anwendungen wenden Sie sich bitte an uns.

Deklaration

FOODSTAR wird als *Weizenstärke* deklariert.

Bitte beachten Sie insbesondere die einschlägigen rechtlichen Vorschriften Ihres Marktes.

GMO

FOODSTAR ist gemäß Verordnung (EG) 1829/2003 und Verordnung (EG) 1830/2003 frei von gentechnischer Modifikation und gentechnisch modifizierten Zutaten.

Allergene (gemäß Anhang 3 der Lebensmittel- Kennzeichnungsverordnung)

FOODSTAR enthält Weizen.

Verpackung

Papiersäcke mit 25kg Nettogewicht und 750 kg pro Palette

Big Bags

Lose im Silozug

Lagerung & Haltbarkeit

FOODSTAR sollte kühl und trocken gelagert werden.

Im ungeöffneten Originalgebinde und bei Beachtung der Lagervorschriften 24 Monate haltbar.

Das Produkt entspricht der Verordnung (EG) 178/ 2002 sowie allen weiteren geltenden lebensmittelrechtlichen Verordnungen der EG.

Produkt TSONDER002 T Sor

Artikel MMP 4,0 % MMP

Kunde P033

Auftrag LDT

Palette 318

Sonder1 3070/109/104

Sonder2 24000

DMK Deutsches Milchkontor GmbH,
Industriestraße 27,
27404 Zeven
Tel.: +49 (0)4281 / 72-0, Fax: +49 (0)4281 / 72-58297
Mail: info@dmk.de

Produktmuster

Sprüh- Magermilchpulver
Standard

kt + P-Datum

Mikro

Sensa

Freigabe

Status

User A.RU

Speichern

Speichern

k.Eingabe

Ana-lyse	Bezeichnung						Frei-gabe	Prüf-Ber.	frei bei
P008	Wasser Bruker	P	3,35	ok	F.ST	1	-		0
P001	Fett Bruker	P	0,68	ok	F.ST	1	-		0
Z045	Fett i Tr.	C	0,70			0	-		0
P002	Eiweiß Bruker	P	33,00		F.ST	1	-		0
P044	Lactose Bruker	P	55,57	ok	F.ST	1	-		0
P003	Asche Bruker	P	7,98	ok	F.ST	1	-		0
Z003	Eiweiß in der fff	o	34,39	ok		0	J		1
P004	pH-Wert P	P	6,52	ok	F.ST	1	-		0
Z004	% Milchsäure	o	0,14		F.ST	1	-		0
P005	Sediment P	P	0,10	ok	F.ST	1	-		0
C001	WPNI	C	1,51		H.DÖ	1	-		0
C041	Amylase	C	-- negativ		H.DÖ	1	-		0
P006	Schmutzbild	P	5	ok	F.ST	1	-		0
P007	Sensorik P	S	5	ok	F.ST	1	-		0
M001	Keimzahl PC n.Koch 30°C	M	1100		A.RU	1	-		0
M002	Hefen in 0,1 g Y	M	0		A.RU	1	-		0
M003	Schimmel in 0,1 g Y	M	0		A.RU	1	-		0
M004	Enterobacteriaceae in 10	M	-- negativ	ok	A.RU	1	-		0
M005	Enterobacteriaceae in 1g	M	-- negativ	ok	A.RU	1	-		0
M080	Enterobacteriaceae in	M	0		A.RU	1	-		0
M008	Salmonellen in 750 g	M	-- negativ	ok	A.RU	1	-		0
M009	Staph. aureus in 10 g	M	-- negativ	ok	A.RU	1	-		0
M010	D-Streptokokken in 1 g	M				0	-		0
M018	Bac. cereus in 0,01	M	0		A.RU	1	-		0
M090	Enterob Sakazakii in 375	M				0	-		0
M011	thermophile Keime	M				0	-		0
M013	aerobe Sporenbildner	M				0	-		0
M016	thermodure Keime	M				0	-		0

Zeven, den 4.7.2014



Formular

Endproduktspezifikation / Product specification

Produktbezeichnung / Product name:		Sprüh-Magermilchpulver 4%W - medium heat / Skimmilk powder 4%w - medium heat, spray-dried			
Variantenname/Nr. / Reference name/No.:		SMMP4WMH		Revision Spezifikation / Document version: 01	
				Gültig ab (TT/MM/JJ) / valid from (dd/mm/yy): 22.05.14	
1. Allgemeine Angaben zum Produkt / General product information					
1.1	Verkehrsbezeichnung / Bezeichnung des Lebensmittels Generic name / Name of food:		Magermilchpulver / Skimmilk powder		
1.2	Verwendungszweck / Application:		Verwendung zur Weiterverarbeitung in Handwerk oder Industrie als Rohstoff oder Zutat / intended use for commercial wholesale customers or further industrial processing as an ingredient or raw material		
1.3	Primäre Verbrauchergruppen / Primary consumer groups: aber nicht geeignet für:		Gesunder Verbraucher/ healthy consumer Verbraucher mit bestimmten Allergien/Nahrungsmittelunverträglichkeiten / consumer with specific allergies/food intolerances		
2. Produktspezifische Angaben / Specific product information					
2.1	Produktbeschreibung / Product description:		Magermilchpulver mit 4% Wassergehalt, hergestellt aus frischer Magermilch, sprühtrocknet, medium heat-Erhitzung. / Skimmilk powder with 4% water content, produced from fresh skimmilk, spray-dried, medium heat.		
2.2	Herstellungsverfahren / Description of production process:		Rohmilch separieren, Magermilch pasteurisieren, medium heat erhitzen, eindampfen, sprühtrocknen, zwischenlagern, abfüllen. / Raw milk separating, skimmilk pasteurisation, medium heat heating, evaporation, spray-drying, intermediate storage, packaging.		
3. Angaben bezüglich der Zutaten gemäß aktuell geltender deutscher und europäischer Gesetzgebung / Information regarding ingredients according to current German and European legislation					
3.1	Zutatenliste / List of ingredients:		Für dieses Produkt ist nach deutschem und EU Kennzeichnungsrecht kein Zutatenverzeichnis erforderlich. According to German and European legislation the declaration of ingredients is not required for this product.		
3.2	Zu kennzeichnende Allergene und mögliche Spuren von Allergenen sind unter Punkt 7 angegeben. / Allergens and possible traces thereof are to be identified and specified under point 7.				
3.3	Besondere zusätzliche Angaben (z.B. §9 ZZuV/LMKV/Verordnung (EU) Nr. 1169/2011) / Additional specific information (e.g.: §9 German Food Additives Authorisation Ordinance/German Food Labelling Ordinance /Regulation (EU) No 1169/2011)		-		
4. Sensorische Beschreibung / Organoleptical description:					
4.1	Aussehen / Appearance:		pulverförmig / powdered		
4.2	Farbe / Colour:		weißlich bis cremefarben / whitish to slightly yellow		
4.3	Geschmack / Taste:		unverfälscht rein / characteristic, pure, no off-taste		
4.4	Geruch / Smell:		unverfälscht rein / characteristic, pure, no off-odour		
4.5	Konsistenz/Textur / Consistency/Texture:		freifließendes Pulver, gleichmäßige Struktur, mögliche Klümpchen zerfallen unter leichtem Druck / free flowing powder, uniform structure, small lumps will crumble under slight pressure		



Formular

Endproduktspezifikation / Product specification

5.	Durchschnittliche Nährwertangaben/ Average value	je 100g/ per 100g
	Brennwert / Energy (kJ)	1520
	Brennwert / Energy (kcal)	358
	Fett / Fat (g)	0,80
	davon gesättigte Fettsäuren / of which saturated fatty acids (g)	0,40
	davon einfach ungesättigte Fettsäuren / of which mono unsaturated fatty acids (g)	0,15
	davon mehrfach ungesättigte Fettsäuren / of which poly unsaturated fatty acids (g)	0,02
	davon Trans-Fettsäuren / of which trans fatty acids (g)***	0,02
	Kohlenhydrate / Carbohydrates (g)	56,0
	davon Zucker / of which sugars (g)	56,0
	Eiweiß / Proteins (g)	32,1
	Salz / Salt (g)	1,3
	(Milch-) Eiweiß=N x 6,25 / (milk) protein=N x 6,25	

***Transfettsäuren sind nicht Bestandteil der Nährwertabelle nach Verordnung (EU) Nr. 1169/2011. / Trans fatty acids is no element of the nutritional value table according to Regulation (EU) No 1169/2011.



Formular

Endproduktspezifikation / Product specification

6. Produktspezifische Parameter / Specific product parameters					
6.1	Chemisch/physikalische Parameter / chemical and physical parameters:	Einheit / Unit:	Min:	Max:	Referenzmethode / Reference Method:
	Trockenmasse/Dry matter	%	96,0		ISO 6731:2010
	Fettgehalt absolut / Absolute fat content (Pulver)	%		1,0	DIN EN ISO 1736:2009
	Eiweiß in fettfreier Trockenmasse / Protein in fat-free dry matter		34,0		berechnet/calculated
	Laktosegehalt / Lactose content (Milchpulver, Eis)	%	53,0	58,0	ISO 5765-2:2002
	Asche / Ash	%		8,1	DIN 10477:2000
	pH-Wert / pH-value		6,4	6,8	VDLUFA C 8.2
	titrierbare Säure (als Milchsäure)/Titratable acidity (as lactic acid) (Pulver)	%		0,15	ADPI; VDLUFA C 8.4
	Löslichkeitsindex / Solubility index (Milchpulver)	ml		0,5	ADPI; VDLUFA C 26.2
	Reinheitsgrad/Scorched particles		A	B	ADPI; VDLUFA C 26.3
	Molkenproteinindex (MPI) / Whey protein index (WPNI)	mg N/g	1,51	5,99	ADPI; VDLUFA C 13.7
	Phosphatase Nachweis / phosphatase test			neg.	VDLUFA C 13.3.2
6.2	Mikrobiologische Parameter/ Microbiological parameters:	Einheit (KbE) / Unit (cfu):	Grenzwert/ Limit value:	Referenzmethode/ Reference Method:	
	Gesamtkeimzahl / Total bacterial count (TBC)	/1g	10.000	DIN EN ISO 4833:2003	
	Enterobacteriaceae/Enterobacteriaceae	/1g	10	DIN ISO 21528-2:2009	
	Hefen / Yeasts	/1g	50	ISO 7954:2002	
	Schimmelpilze / Moulds	/1g	50	ISO 7954:2002	
	Bacillus cereus / Bacillus cereus (LM, Futtermittel), 30°C	/1g	100	ISO 7932:2005	
	E. coli / Escherichia coli	/1g	neg.	DIN ISO 16649-2:2009	
	koag.pos.Staphylokokken / Staphylococci, coag. pos.	/1g	10	DIN EN ISO 6888-1:2003	
	Salmonellen / Salmonella	/750g	neg.	DIN EN ISO 6579:2007	
	Listeria monocytogenes / Listeria monocytogenes	/25g	neg.	DIN EN ISO 11290-1:2005	



Formular

Endproduktspezifikation / Product specification

7.	Zutaten/Stoffe die allergische oder andere Unverträglichkeitsreaktionen auslösen können (gemäß aktuell geltender deutscher und europäischer Gesetzgebung) / Ingredients or substances which may cause allergies or intolerances (according to current German and European legislation)	enthalten / contain	kann Spuren enthalten / may contain traces	Inhaltsstoff / Ingredient
7.1	Glutenhaltiges Getreide sowie daraus hergestellte Erzeugnisse / Cereals containing gluten and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.2	Krebstiere und daraus hergestellte Erzeugnisse / Crustaceans and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.3	Eier und daraus hergestellte Erzeugnisse / Eggs and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.4	Fisch und daraus hergestellte Erzeugnisse / Fish and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.5	Erdnuss und daraus hergestellte Erzeugnisse / . Peanuts and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.6	Soja und daraus hergestellte Erzeugnisse / Soya and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.7	Milch und daraus hergestellte Erzeugnisse (einschl. Laktose) / Milk and products thereof (including lactose):	ja / yes	ja / yes	Magermilch / Skimmilch
7.8	Schalenfrüchte und daraus hergestellte Erzeugnisse / Nuts and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.9	Sellerie und daraus hergestellte Erzeugnisse / Celery and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.10	Senf und daraus hergestellte Erzeugnisse / Mustard and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.11	Sesamsamen und daraus hergestellte Erzeugnisse / Sesame seeds and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.12	Schwefeldioxid und Sulfite in einer Konzentration von mehr als 10 mg/kg oder 10mg/l, als SO ₂ angegeben / Sulphur dioxide and sulphites at concentrations of more than 10mg/kg or 10 mg/l, expressed as SO ₂ :	nein / no	nein / no	
7.13	Lupine und daraus hergestellte Erzeugnisse / Lupines and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.14	Weichtiere und daraus hergestellte Erzeugnisse / Molluscs and products thereof:	nein / no	nein / no	
7.15	Gegebenenfalls empfohlener Spurenhinweis Allergene* / If applicable: recommended information regarding traces of allergens*			

* Hinweis: Spuren, die nach interner HACCP-Analyse bzw. entsprechend der spezifizierten Angaben der Vorlieferanten nicht vollständig ausgeschlossen werden können. / Information: Traces, that cannot be fully excluded from the product, after internal HACCP-analysis or according to the specified information of our suppliers.



Formular

Endproduktspezifikation / Product specification

8.	Eignung für besondere Ernährungsformen / Suitability for specific forms of nutrition:	
8.1	Ovo-Lacto-Vegetarier (Meidung von Fleisch und Fisch) / Ovo-lacto-vegetarian (avoidance of meat and fish)	geeignet/suitable
8.2	Lacto-Vegetarier (Meidung von Fleisch, Fisch und Eiern) / Lacto-vegetarian (avoidance of meat, fish and eggs)	geeignet/suitable
8.3	Ovo-Vegetarier (Meidung von Fleisch, Fisch und Milch) / Ovo-vegetarian (avoidance of meat, fish and milk)	ungeeignet/unsuitable
8.4	Lactoseintoleranz / Lactose Intolerance	
	Lactosegehalt / Lactose content $\leq 1,0\text{g}/100\text{g}$	nein / no
	Lactosegehalt / Lactose content $\leq 0,1\text{g}/100\text{g}$	nein / no
	Lactosegehalt / Lactose content $\leq 0,01\text{g}/100\text{g}$	nein / no
9.	Weitere Angaben / Further details:	
9.1	Anteile einzelner wertbestimmender Komponenten / Percentage of individual determinant components:	
9.2	Anteile bezogen auf Fertigprodukt / Percentage based on the finished product:	
9.3	Sonstiges / Further information	Halal-Zertifikat vorhanden / Halal-certificate available Kosher-Zertifikat vorhanden / Kosher-certificate available
10.	Kontaminanten und Rückstände / Contaminants and residues:	
	Die gesetzlich festgelegten Richt- und Höchstwerte für Rückstände, Kontaminanten, Schwermetalle und Mykotoxine werden eingehalten. Dies sind insbesondere Verordnung (EG) Nr. 396/2005 über Höchstgehalte an Pestizidrückständen in oder auf Lebensmitteln pflanzlichen und tierischen Ursprungs, die Verordnung (EG) Nr. 1881/2006 zur Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln, die Kontaminanten Verordnung und die Rückstandshöchstmengen Verordnung - jeweils in der aktuell gültigen Fassung. / Guidance levels and maximum levels defined by law for residues, contaminants, heavy metals and mycotoxins are complied with. This is especially the Regulation (EC) No 396/2005 on maximum residue levels of pesticides in or on food and feed of plant and animal origin, the Regulation (EC) No 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, the German Regulation of limitation of contaminants in foodstuffs and the German Regulation of maximum levels of residues in foodstuffs - all in their currently valid versions.	



Formular

Endproduktspezifikation / Product specification

11.	GVO-Status / GMO-status: Das oben beschriebene Produkt ist gemäß den Verordnungen (EG) Nr. 1829/2003 und (EG) Nr. 1830/2003 kein genetisch verändertes Lebensmittel und/oder enthält keine aus gentechnisch modifizierten Organismen hergestellten Lebensmittel, Zusatzstoffe oder Aromastoffe. Ausgenommen hiervon sind zufällige oder technisch nicht vermeidbare Kontaminationen mit genetisch verändertem Material bis zu einem Schwellenwert von 0,9% bezogen auf die einzelne Zutat. Dementsprechend ist das Produkt nach der genannten Gesetzgebung nicht kennzeichnungspflichtig. / According to Regulation (EC) No 1829/2003 and (EC) No 1830/2003, the product described above is not genetically modified and/or does not contain foodstuffs, additives or flavours made out of genetically modified organisms. Accidental or technically not avoidable contamination with genetically modified material, up to a marginal value of 0.9% based on the individual ingredients, is excluded. Therefore, the article does not have to be labelled in accordance with the above mentioned legislation.
12.	Angaben zur Lebensmittelsicherheit / Information pertaining to food safety: DMK hat ein Qualitätsmanagementsystem implementiert, das unter anderem die Anforderungen des International Food Standard (IFS) erfüllt. Im Rahmen der Sorgfaltspflicht unterliegen sowohl die Prozesse als auch die Endprodukte einer ständigen Kontrolle durch die Qualitätssicherung. DMK verfügt über ein Rückverfolgbarkeitssystem, welches die Produktions-Chargen auf der Grundlage der Anforderungen der Verordnung (EG) Nr. 178/2002 identifizieren kann. / DMK has implemented a quality management system which, amongst others, adheres to the requirements of the International Food Standard (IFS). Within the framework of due diligence, both the processes as well as the final products are subject to a regular monitoring by the quality control. DMK disposes of a traceability system which can identify the production-lots on the basis of the requirements of the Regulation (EC) No 178/2002.
13.	Lebensmittelrechtlicher Status / Food regulatory status: DMK erfüllt die Forderungen der jeweils geltenden deutschen und EU-rechtlichen Gesetze, Verordnungen und Richtlinien. Die Produkte werden auf der Grundlage der Guten Herstellungspraxis, der Guten Hygienepraxis sowie der Guten Laborpraxis hergestellt, geprüft und vertrieben. / DMK complies with the requirements of the respectively applicable German and EU-legislation, regulations and directives. The products are manufactured, monitored and distributed on the basis of the Good Manufacturing Practice, Good Hygiene Practice as well as Good Laboratory Practice.
14.	Verpackungen / Packaging: Lebensmittelrechtliche Unbedenklichkeitsbescheinigungen zu den eingesetzten Primärverpackungen liegen vor. / Declaration of compliance of the applied primary packaging are available.
15.	Allgemeines / General remarks: Die aufgeführten Informationen basieren auf dem Wissensstand zum Zeitpunkt des Ausgabedatums. Die Angaben sind den natürlichen und produkttechnischen Schwankungen unterworfen. DMK behält sich prinzipiell Änderungen im Hinblick auf eine Produktverbesserung oder Änderungen im Produktionsprozess vor. / This information is based on the state of knowledge at the date of issue. The details are subject to the natural and technological fluctuations. DMK reserves the right to general changes, in relation to product improvements or changes in the manufacturing process.
	Diese Produktspezifikation ist elektronisch freigegeben und daher ohne Unterschrift gültig. / This product specification is approved electronically and therefore valid without signature.



OVOBEST Eiprodukte GmbH & Co. KG - Hörster Wall 1 - D-49434 Neuenkirchen-Vörden

PRODUKTSPEZIFIKATION
MO-Nr.: 3502 11 90 / 9000

EW0301

S.1 von 1

OVOBEST HÜHNEREIWEIßPULVER, NORMALE QUALITÄT

1. Produktbeschreibung und Anwendung: Hühnereiweißpulver ist entzuckertes, sprühtrocknetes und pasteurisiertes Eiklar aus im eigenen Hause aufgeschlagenen und separierten Hühnereiern. Die betreffende Produktqualität ist gut löslich und zeichnet sich aus durch gute Binde- und Gelierfähigkeit bei der Herstellung von Kartoffelerzeugnissen, Fisch-, Fleisch- und Wurstwaren, Paraden, Teigwaren etc. und durch gute Verschäumungseigenschaften bei der Herstellung von Desserts, Back-, Süßwaren etc. Zur Gewinnung von flüssigem Eiweiß mischt man 1 Teil Eiweißpulver mit 7 Teilen Wasser. Gegebenenfalls das Pulver zuerst mit anderen trockenen Zutaten mischen, bevor das Wasser zugefügt wird. Das Einweichen vor Gebrauch ist nicht erforderlich.

2. Sensorischer Befund		Sollwert
Aussehen	weißes bis cremefarbenes feines Pulver	Sensorik
Geruch/Geschmack	arttypisch, ohne Abweichungen	Sensorik
3. Chemisch-physikalische Analyse		
Wassergehalt	max. 8 %	\$64 LFGB 05.00/12
pH-Wert	6-8	\$64 LFGB 05.00/11
Fett	Spuren	intern (Monomol. Surface Film Meth.)
Protein	min. 80%	\$64 LFGB 05.00/15
Asche	max. 6%	\$64 LFGB 05.00/13
Milchsäure vor Entzuckerung	max. 1000 mg / kg Ei-Tr. M.	\$64 LFGB 05.00/2
β-Hydroxy-Buttersäure	max. 10 mg / kg Ei-Tr. M.	\$64 LFGB 05.00/2
Brennwert (je 100 g)	1573 kJ 376 kcal	Quelle: USDA
4. Mikrobiologische Analyse		
aerobe Gesamtkeimzahl	max. 10.000 / g	\$64 LFGB 05.00/6
Enterobakteriaceen	max. 10 / g	\$64 LFGB 05.00/5
E.-coli/coliforme Bakterien	nicht nachweisbar in 1 g	LMX-Bouillon, Merck
Salmonellen	nicht nachweisbar in 5x25 g	\$64 LFGB 05.00/98
Koagulase-pos. Staphylokokken	max. 100 / g	\$64 LFGB 05.00/8
Hefen/Schimmel	max. 50 / g	\$64 LFGB 01.00/37

5. Lebensmittelrechtliche Anforderungen: Das Produkt wird in unserem amtlich zugelassenen Eiproduktenwerk OVOBEST (EG-Zulassungsnummer: DE-NI 10500-EG), aus einwandfreien Rohstoffen hergestellt und entspricht in jeder Hinsicht den aktuellen EU-Hygieneverordnungen 853/3/4 zur Herstellung von Eiprodukten sowie dem Deutschen Lebensmittel- und Futtermittelgesetzbuch. Es ist frei von Zusatzstoffen., Verkehrsbezeichnung/Zutaten: Hühnereiklar getrocknet, Säuerungsmittel: Citronensäure

6. Standards: Das QM-System gem. DIN EN ISO 9001 bei OVOBEST ist zertifiziert nach IFS und enthält ein HACCP-System.

7. Verpackung, Lagerung, Haltbarkeit:

Packungsgrößen	Abmessungen (mm)	Gewicht	Haltbarkeit: Trocken bei Raumtemperatur 15-25°C
Im Polybeutel 25 kg mit Umkarton, palettiert	385 x 310 x 575 / 20 Kartons auf Europalette	500 kg	mindestens 3 Jahre, bei 5-10 °C auch länger
Sonderabfüllung auf Anfrage			

8. Besonderheiten: -

9. Bestimmungsgemäße Verwendung: Verwendung als anteilige Zutat in Lebensmitteln, die entweder durcherhitzt, anderweitig konserviert oder bis zum alsbaldigen Verzehr gekühlt werden.

10. Mögliche Auswirkungen auf sensible und anfällige Verbraucher: Im Rahmen einer ausgewogenen Ernährung bei sachgerechter Zubereitung unbedenklich. Bei Stoffwechselerkrankungen ist ggf. auf ärztlichen Rat der Genuß zu beschränken. Gegenanzeigen: Allergien gegenüber Hühnereiweiß.

Spezifikation anerkannt:

(Original bitte unterschreiben an OVOBEST,

Kopie verbleibt beim Kunden.)

Datum

Firmenstempel / Unterschrift

Draft: 10/28/2013 Klaus Mielke	Approval: 10/28/2013 Michael Grambke Matthias Holzenkamp	Release: 10/28/2013 Dr. Bernard Schneppe	Valid from 10/28/2013
--	--	--	---------------------------------

www.ovobest.de • E-Mail: info@ovobest.de

OVOBEST Eiprodukte GmbH & Co. KG
Hörster Wall 1, D-49434 Neuenkirchen-Vörden
Tel.: 05495/955-0 · Fax: 05495/955-166
Site- und Erfüllungsort: D-49434 Neuenkirchen-Vörden
Gerichtsstand: Vechta, eingetragen Oldenburg HRA 200971
Umsatzsteuer-ID-Nr.: DE 814 876 612
Steuernummer: 68/215/00863

Persönlich haftende Gesellschafterin:
OVOBEST Eiprodukte Beteiligungs GmbH
Gerichtsstand: Vechta, eingetragen Oldenburg HRB 201631
Geschäftsführer: Dr. Bernard Schneppe
Steuernummer: 68/212/03656

Bankverbindungen:
Bremer Landesbank Bostk., Oldenburg (BLZ 290 500 00) Konto 300 3338 006
SWIFT: BRLA DE 22 · IBAN: DE05 2905 0000 3003 3380 06
DZ-Bank, Oldenburg (BLZ 250 600 00) Konto 47 992
SWIFT: GENO DE 33 · IBAN: DE79 2506 0000 0000 0479 92

B) Statistische Tabellen

n	untere Schranke G_u mit Sicherheit				obere Schranke G_o mit Sicherheit			
	99,9%	99%	95%	90%	90%	95%	99%	99,9%
3	1,732	1,737	1,758	1,782	1,997	1,999	2,000	2,000
4	1,732	1,87	1,98	2,04	2,409	2,429	2,445	2,449
5	1,826	2,02	2,15	2,22	2,712	2,753	2,803	2,828
6	1,826	2,15	2,28	2,37	2,949	3,012	3,095	3,162
7	1,871	2,26	2,40	2,49	3,143	3,222	3,338	3,464
8	1,871	2,35	2,50	2,59	3,308	3,399	3,543	3,742
9	1,897	2,44	2,59	2,68	3,449	3,552	3,720	4,000
10	1,897	2,51	2,67	2,76	3,57	3,685	3,875	4,243
11	1,915	2,58	2,47	2,48	3,68	3,80	4,012	4,472
12	1,915	2,64	2,80	2,90	3,78	3,91	4,134	4,690
13	1,927	2,70	2,86	2,96	3,87	4,00	4,244	4,899
14	1,972	2,75	2,92	3,02	3,95	4,09	4,34	5,099
15	1,936	2,80	2,97	3,07	4,02	4,17	4,44	5,292
16	1,936	2,84	3,01	3,12	4,09	4,24	4,52	5,477
17	1,944	2,88	3,06	3,17	4,15	4,31	4,60	5,657
18	1,944	2,92	3,10	3,21	4,21	4,37	4,67	5,831
19	1,949	2,96	3,14	3,25	4,27	4,43	4,74	6,000
20	1,949	2,99	3,18	3,29	4,32	4,49	4,80	6,164
25	1,961	3,15	3,34	3,45	4,53	4,71	5,06	6,93
30	1,966	3,27	3,47	3,59	4,70	4,89	5,26	7,62
35	1,972	3,38	3,58	3,70	4,84	5,04	5,42	8,25
40	1,975	3,47	3,67	3,79	4,96	5,16	5,56	8,83
45	1,978	3,55	3,75	3,88	5,06	5,26	5,67	9,38
50	1,980	3,62	3,83	3,95	5,14	5,35	5,77	9,90
60	1,983	3,75	3,96	4,08	5,29	5,51	5,94	10,86
70	1,986	3,85	4,06	4,19	5,41	5,63	6,07	11,75
80	1,987	3,94	4,16	4,28	5,51	5,73	6,18	12,57
90	1,989	4,02	4,24	4,36	5,60	5,82	6,27	13,34
100	1,990	4,10	4,31	4,44	5,68	5,90	6,36	14,07
150	1,993	4,38	4,59	4,72	5,96	6,18	6,64	17,26
200	1,995	4,59	4,78	4,90	6,15	6,39	6,84	19,95
500	1,998	5,13	5,37	5,49	6,72	6,94	7,42	31,59
1000	1,999	5,57	5,79	5,92	7,11	7,33	7,80	44,70
	99,9%	99%	95%	90%	90%	95%	99%	99,9%
	untere Schranke G_u mit Sicherheit				obere Schranke G_o mit Sicherheit			

(LOHHÖFER 2014)

– Grubbs

$P_{\text{einseitig}}$	90 %	95 %	99 %
N			
3	1,148	1,153	1,155
4	1,425	1,463	1,492
5	1,602	1,672	1,749
6	1,729	1,822	1,944
7	1,828	1,938	2,097
8	1,909	2,032	2,221
9	1,977	2,110	2,323
10	2,036	2,176	2,410
11	2,088	2,234	2,485
12	2,134	2,285	2,550
13	2,175	2,331	2,607
14	2,213	2,371	2,659
15	2,247	2,409	2,705
16	2,279	2,443	2,747
17	2,309	2,475	2,785
18	2,335	2,504	2,821
19	2,361	2,532	2,854
20	2,385	2,557	2,884
21	2,408	2,580	2,912
22	2,429	2,603	2,939
23	2,448	2,624	2,963
24	2,467	2,644	2,987
25	2,486	2,663	3,009
26	2,502	2,681	3,029
27	2,519	2,698	3,049
28	2,534	2,714	3,068
29	2,549	2,730	3,085
30	2,563	2,745	3,103
$P_{\text{zweiseitig}}$	–80 %	90 %	98 %

(KROMIDAS 2011)

– Neumann

n	$\alpha = 0,05$	n	$\alpha = 0,05$
4	0,7805	34	1,4511
5	0,8204	35	1,4585
6	0,8902	36	1,4656
7	0,9359	37	1,4726
8	0,9825	38	1,4793
9	1,0244	39	1,4858
10	1,0523	40	1,4921
11	1,0965	41	1,4982
12	1,1276	42	1,5041
13	1,1558	43	1,5038
14	1,1816	44	1,5154
15	1,2053	45	1,5206
16	1,2272	46	1,5257
17	1,2473	47	1,5305
18	1,2660	48	1,5351
19	1,2834	49	1,5395
20	1,2996	50	1,5437
21	1,3148	51	1,5477
22	1,3290	52	1,5518
23	1,3425	53	1,5557
24	1,3552	54	1,5596
25	1,3671	55	1,5634
26	1,3785	56	1,5670
27	1,3892	57	1,5707
28	1,3994	58	1,5743
29	1,4091	59	1,5779
30	1,4183	60	1,5814
31	1,4270		
32	1,4354	∞	2,0000
33	1,4434		

(KROMIDAS 2011)

– *t*-Tabelle (zweiseitig)

<i>f</i>	P = 95 %	P = 99 %	P = 99,9 %
1	12,706	63,657	636,619
2	4,303	9,925	31,598
3	3,182	5,841	12,924
4	2,776	4,604	8,610
5	2,571	4,032	6,869
6	2,447	3,707	5,959
7	2,365	3,499	5,408
8	2,306	3,355	5,041
9	2,262	3,250	4,781
10	2,228	3,169	4,587
11	2,201	3,106	4,437
12	2,179	3,055	4,318
13	2,160	3,016	4,221
14	2,145	2,977	4,140
15	2,131	2,947	4,073
16	2,120	2,921	4,015
17	2,110	2,898	3,965
18	2,101	2,878	3,922
19	2,093	2,861	3,883
20	2,086	2,845	3,850
21	2,080	2,831	3,819
22	2,074	2,819	3,792
23	2,069	2,807	3,767
24	2,064	2,797	3,745
25	2,060	2,787	3,725
26	2,056	2,779	3,707
27	2,052	2,771	3,690
28	2,048	2,763	3,674
29	2,045	2,756	3,659
30	2,042	2,750	3,646
∞	1,960	2,576	3,291

(KROMIDAS 2011)

C) Sorptionsisotherme

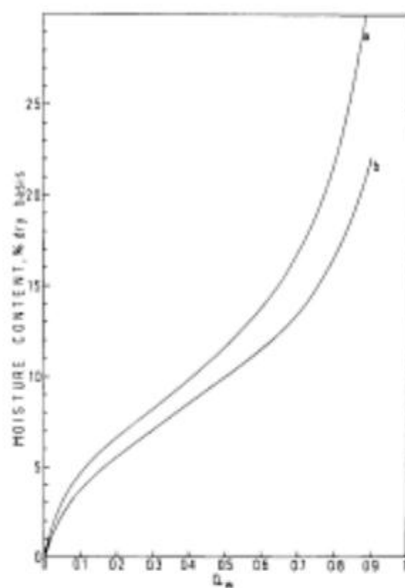


Fig. 161. Egg white (adsorption, 20°C): (a) egg white, (b) de-salted egg white. [Nemitz (1961), as quoted by Kugranoff (1962).]

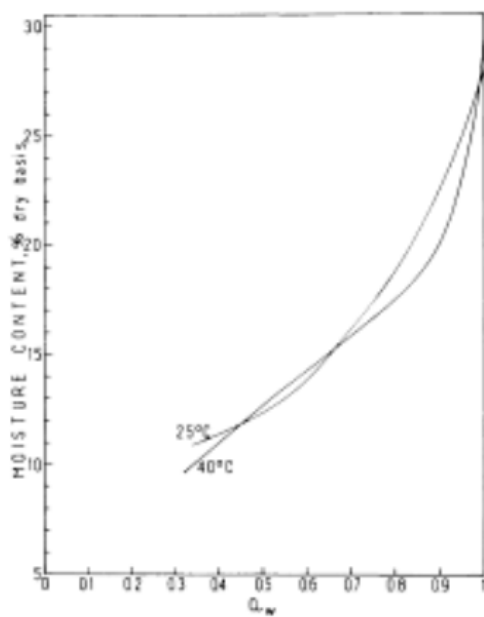


Fig. 421. Starch, wheat (adsorption). Method: Dynamic (cabinet with air circulation over the samples). (Shotton and Harb, 1965.)

(BARBOSA-CANOVAS ET AL. 2005)

d) Messwerte zur Untersuchung der Einflussgrößen

Messwerte zur Einflussgröße „Temperatur“

			Produkt								
			Weizenstärke			Milchpulver			Eiweißpulver		
	Referenzmaterial	Wiederholung	W.Temp1	W.Temp2	W.Temp3	M.Temp.1	M.Temp2	M.Temp3	E.Temp1	E.Temp2	E.Temp3
Temperatur			10	20	35	10	20	35	10	20	35
Wassergehalt - Niedrig	1	1	1,51	2,07	3,07	2,86	3,45	4,41	3,07	3,53	4,46
	1	2	1,54	2,07	3,02	2,87	3,47	4,40	3,07	3,53	4,45
	1	3	1,55	2,07	3,02	2,88	3,48	4,38	3,08	3,52	4,44
	1	4	1,55	2,07	3,02	2,90	3,48	4,38	3,08	3,53	4,43
	1	5	1,56	2,08	3,01	2,91	3,48	4,34	3,09	3,52	4,43
	1	6	1,56	2,08	3,01	2,92	3,48	4,35	3,09	3,53	4,42
Mittelwert in %	1		1,55	2,07	3,03	2,89	3,47	4,38	3,08	3,53	4,44
Standardabweichung in %	1		0,016	0,004	0,019	0,020	0,010	0,023	0,008	0,004	0,012
Differenz zum Vergleichswert in %	1		0,000	0,528	1,480	0,000	0,583	1,487	0,000	0,447	1,358
F(Ψ)-Wert in rad	1		0,153	0,163	0,181	0,067	0,073	0,084	0,0552	0,0615	0,0751
Standardabweichung in rad	1		0,0004	0,0001	0,0004	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003
Differenz zum Vergleichswert in rad	1		0,000	0,010	0,028	0,000	0,006	0,017	0,000	0,006	0,020
Wassergehalt - Mittel	2	1	4,69	5,75	7,06	5,28	6,39	7,97	6,32	7,07	8,27
	2	2	4,78	5,74	7,02	5,31	6,38	7,96	6,32	7,06	8,26
	2	3	4,78	5,73	7,02	5,31	6,40	7,95	6,35	7,09	8,26
	2	4	4,80	5,75	7,02	5,32	6,40	7,92	6,36	7,10	8,25
	2	5	4,81	5,74	7,01	5,31	6,43	7,90	6,37	7,11	8,23
	2	6	4,83	5,74	7,01	5,30	6,42	7,89	6,40	7,13	8,22
Mittelwert in %	2		4,78	5,74	7,02	5,31	6,40	7,93	6,35	7,09	8,25
Standardabweichung in %	2		0,041	0,006	0,016	0,012	0,016	0,028	0,026	0,022	0,016
Differenz zum Vergleichswert in %	2		0,000	0,961	2,242	0,000	1,098	2,627	0,000	0,740	1,895
F(Ψ)-Wert in rad	2		0,214	0,232	0,256	0,096	0,113	0,143	0,1073	0,1203	0,1426
Standardabweichung in rad	2		0,0009	0,0001	0,0004	0,0002	0,0002	0,0003	0,0004	0,0008	0,0004
Differenz zum Vergleichswert in rad	2		0,000	0,018	0,042	0,000	0,017	0,047	0,000	0,013	0,035
Wassergehalt - Hoch	3	1	11,36	12,42	13,30	9,36	9,45	9,56	10,32	11,04	11,95
	3	2	11,41	12,45	13,32	9,36	9,45	9,56	10,34	11,04	11,94
	3	3	11,41	12,47	13,32	9,36	9,45	9,56	10,35	11,03	11,90
	3	4	11,45	12,48	13,31	9,37	9,45	9,56	10,37	11,05	11,92
	3	5	11,48	12,48	13,32	9,37	9,45	9,56	10,38	11,05	11,92
	3	6	11,49	12,48	13,31	9,37	9,45	9,56	10,38	11,06	11,90
Mittelwert in %	3		11,43	12,46	13,31	9,37	9,45	9,56	10,36	11,05	11,92
Standardabweichung in %	3		0,042	0,020	0,007	0,005	0,000	0,000	0,020	0,009	0,017
Differenz zum Vergleichswert in %	3		0,000	1,030	1,880	0,000	0,085	0,195	0,000	0,688	1,565
F(Ψ)-Wert in rad	3		0,296	0,357	0,373	0,237	0,257	0,285	0,1931	0,2131	0,2443
Standardabweichung in rad	3		0,0002	0,0005	0,0001	0,0003	0,0007	0,0004	0,0009	0,0004	0,0008
Differenz zum Vergleichswert in rad	3		0,000	0,061	0,077	0,000	0,020	0,048	0,0000	0,0200	0,0512

Messwerte zur Einflussgröße „Dichte“

	Produkt								
	Weizenstärke			Magermilchpulver			Eiweißpulver		
Anzahl der Klopfun	1,00	5,00	10,00	1,00	5,00	10,00	1,00	5,00	10,00
Messwert (% (m/m))	2,96	2,98	3,05	4,30	4,29	4,28	3,70	3,72	3,79
Standardabweichung (%)	0,03	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00	0,07
F(ψ)-Wert (rad)	0,180	0,180	0,181	0,083	0,083	0,083	0,064	0,064	0,065
Standardabweichung (rad)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Menge (g)	2,20	2,20	2,20	1,80	1,80	1,80	1,40	1,40	1,40
Volumen der Schüttung (ml)	3,90	3,80	3,60	3,90	3,50	3,20	3,90	3,65	3,20
Schüttdichte (kg/m ³)	564,10	578,95	611,11	461,54	514,29	562,50	358,97	383,56	437,50
Anzahl der Klopfun	1,00	5,00	10,00	1,00	5,00	10,00	1,00	5,00	10,00
Messwert (% (m/m))	6,04	6,07	6,23	8,54	8,53	8,52	7,81	7,89	7,97
Standardabweichung (%)	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
F(ψ)-Wert (rad)	0,237	0,238	0,241	0,16	0,16	0,16	0,134	0,135	0,137
Standardabweichung (rad)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Menge (g)	2,09	2,09	2,09	1,5	1,5	1,5	1,60	1,60	1,60
Volumen der Schüttung (ml)	3,80	3,75	3,45	3,90	3,60	3,40	3,95	3,85	3,40
Schüttdichte (kg/m ³)	550,00	557,33	605,80	384,62	416,67	441,18	405,06	415,58	470,59
Anzahl der Klopfun	1,00	5,00	10,00	1,00	5,00	10,00	1,00	5,00	10,00
Messwert (% (m/m))	12,70	12,73	12,59	9,34	9,35	9,34	10,81	10,83	10,87
Standardabweichung (%)	0,03	0,01	0,01	0,04	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
F(ψ)-Wert (rad)	0,361	0,362	0,359	0,230	0,232	0,230	0,206	0,206	0,207
Standardabweichung (rad)	0,001	0,000	0,000	0,009	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Menge (g)	1,80	1,80	1,80	1,70	1,70	1,70	1,30	1,30	1,30
Volumen der Schüttung (ml)	3,90	3,75	3,60	3,90	3,80	3,45	3,80	3,40	3,25
Schüttdichte (kg/m ³)	461,54	480,00	500,00	435,90	447,37	492,75	342,11	382,35	400,00

Messwerte zur Einflussgröße „Füllhöhe“

Produkt	Weizenstärke				
Füllhöhe (%)	100	80	50	40	20
Mittelwert (% (m/m))	12,36	12,38	12,26	12,19	10,55
Standardabweichung (% (m/m))	0,003	0,062	0,004	0,006	0,045
Differenz zum Vergleichswert (% (m/m))	0	0,02	-0,1	-0,17	-1,81

Produkt	Magermilchpulver				
Füllhöhe (%)	100	80	50	40	20
Mittelwert (% (m/m))	3,4	3,44	3,31	3,39	2,17
Standardabweichung (% (m/m))	0,019	0,018	0,017	0,021	0,019
Differenz zum Vergleichswert (% (m/m))	0	0,04	-0,09	-0,01	-1,23

Produkt	Eiweißpulver				
Füllhöhe (%)	100	80	50	40	20
Mittelwert (% (m/m))	7,15	7,24	7,1	7,09	8,41
Standardabweichung (% (m/m))	0,015	0,007	0,006	0,008	0,003
Differenz zum Vergleichswert (% (m/m))	0	0,09	-0,05	-0,06	1,26

Mittels Trockenschrank ermittelte Referenzfeuchten

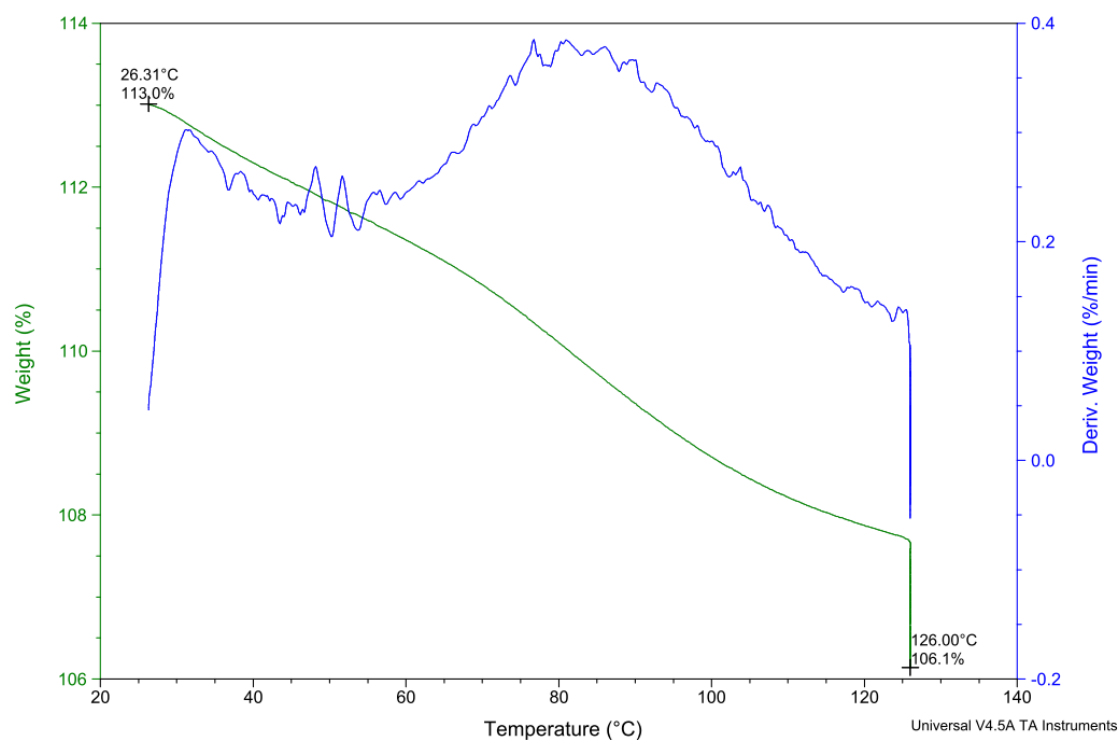
	Messung 1 (% (m/m))	Messung 2 (% (m/m))	Messung 3 (% (m/m))	Mittelwert (% (m/m))	Standardabweichung (% (m/m))
WeizenstärkeP.1	1,92	2,05	2,11	2,03	0,097125349
WeizenstärkeP.4	8,40	8,49	8,47	8,45	0,047258156
WeizenstärkeP.6	11,79	11,95	11,82	11,85	0,085049005

Kalibrierprobe	Messung 1 (% (m/m))	Messung 2 (% (m/m))	Mittelwert (% (m/m))	Standardabweichung (% (m/m))
MagermilchP.3	3,84%	4,00%	3,92%	0,113%
MagermilchP.10	6,47%	6,52%	6,50%	0,038%
MagermilchP.8	9,82%	9,65%	9,73%	0,124%

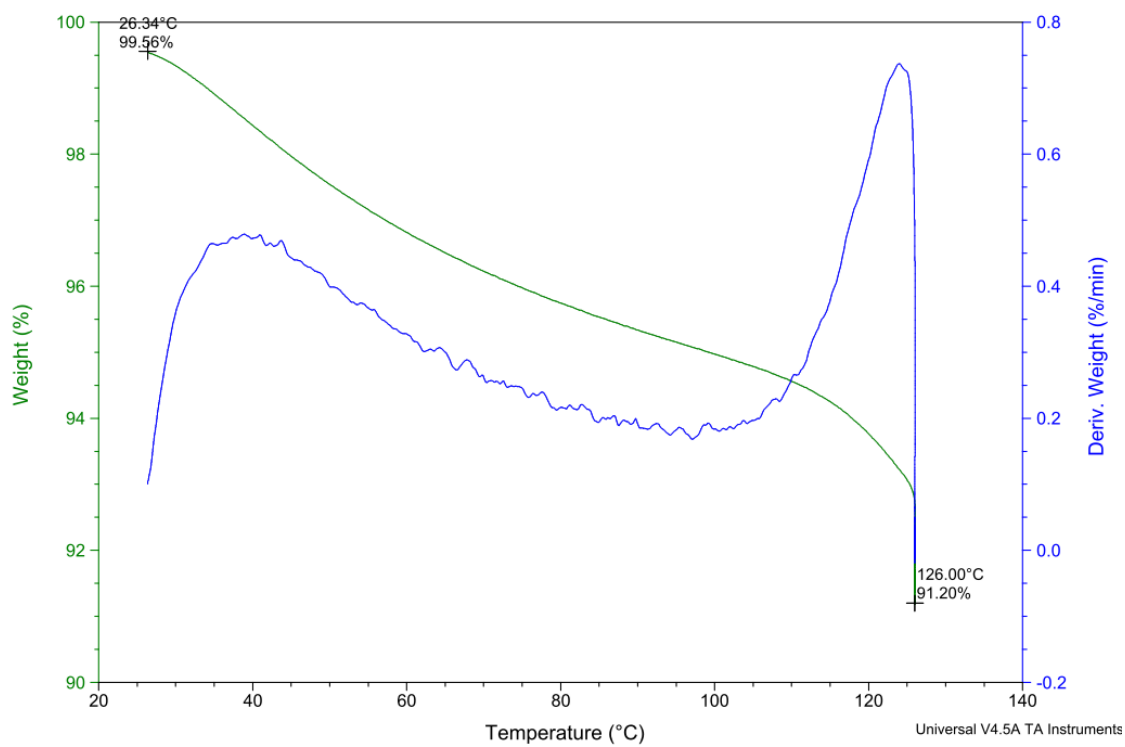
Kalibrierprobe	Messung 1 (% (m/m))	Messung 2 (% (m/m))	Mittelwert (% (m/m))	Standardabweichung (% (m/m))
EiweißP.1	3,56%	3,66%	3,61%	0,072%
EiweißP.2	5,50%	5,90%	5,70%	0,283%
EiweißP.3	9,64%	9,58%	9,61%	0,040%

Mittels Thermowaage ermittelte Massenverluste

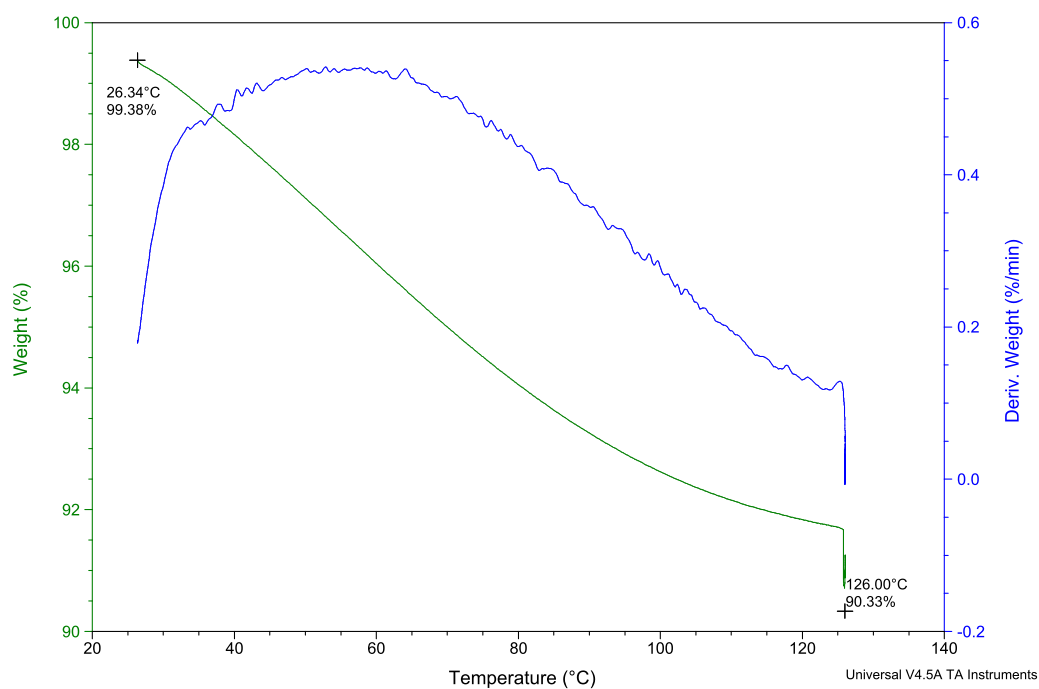
MagermilchpulverP.3



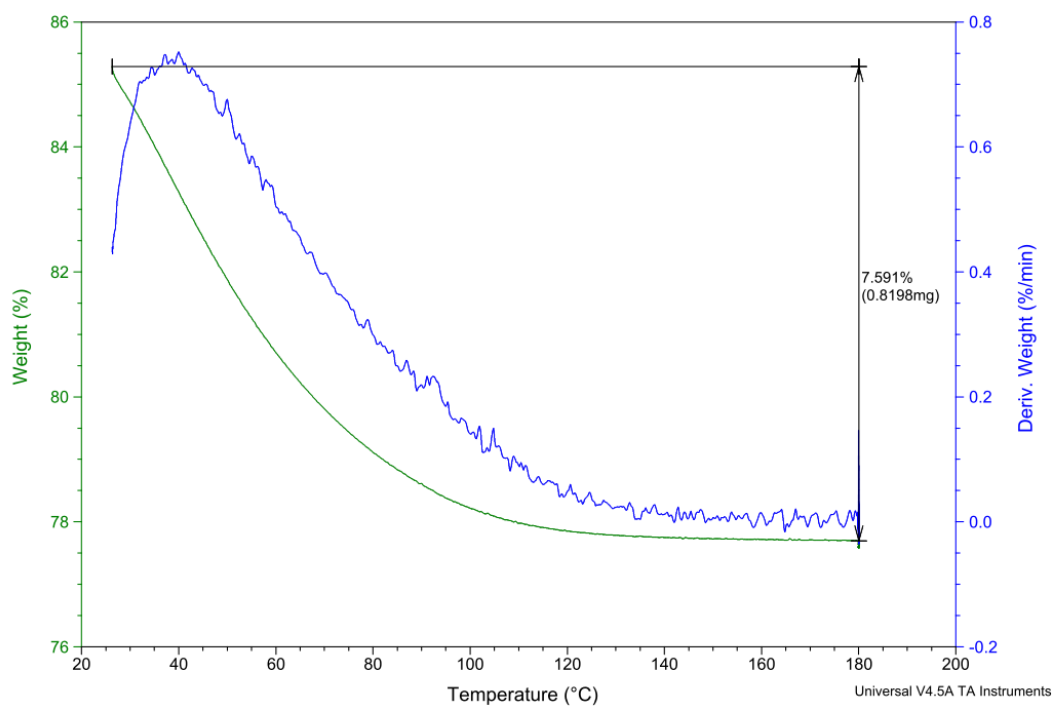
MagermilchpulverP.8



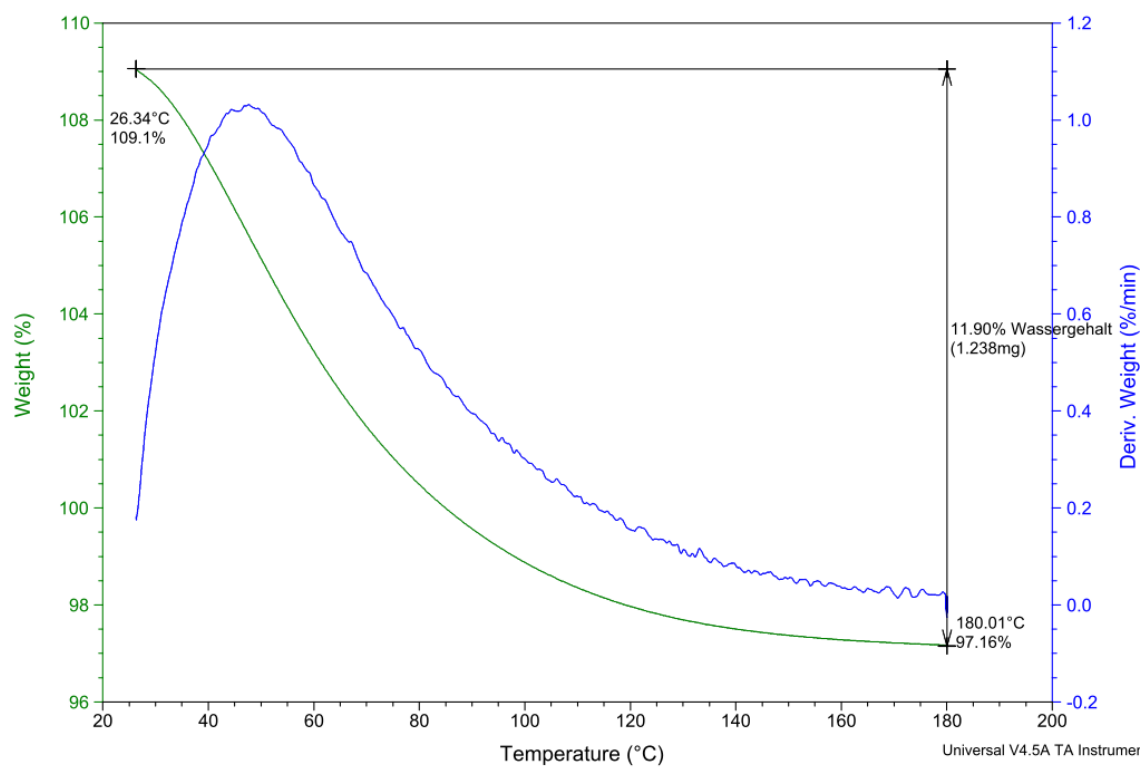
MagermilchpulverP.10



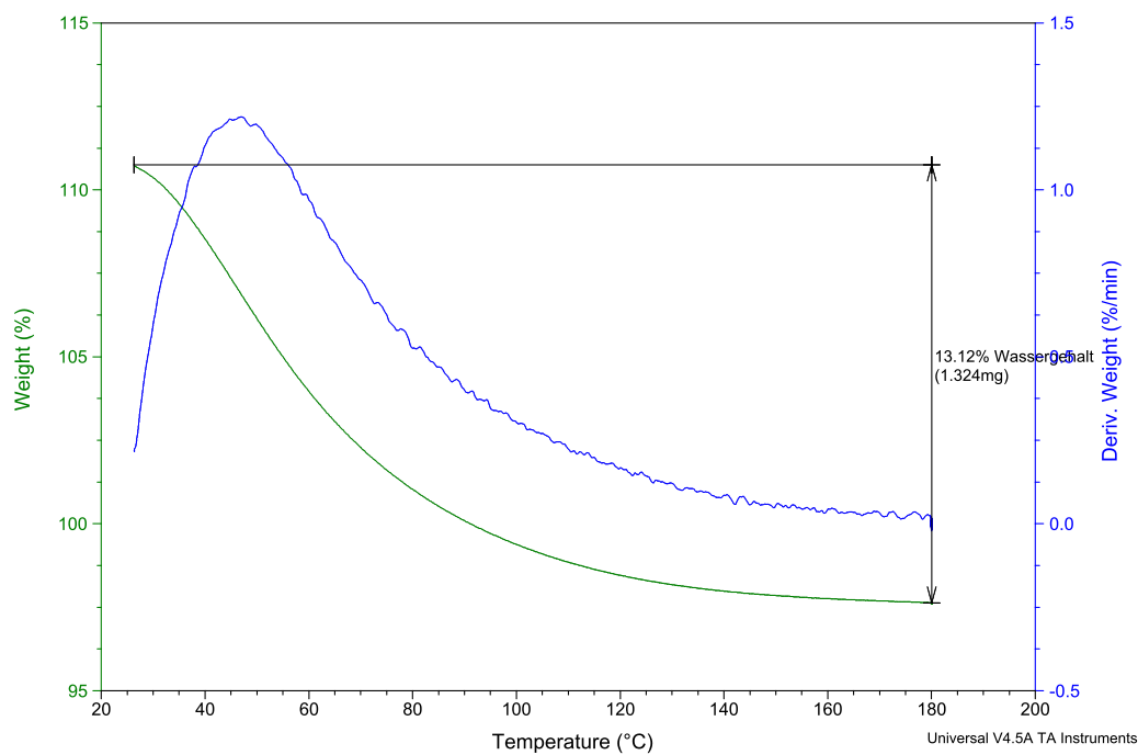
WeizensträkeP.1



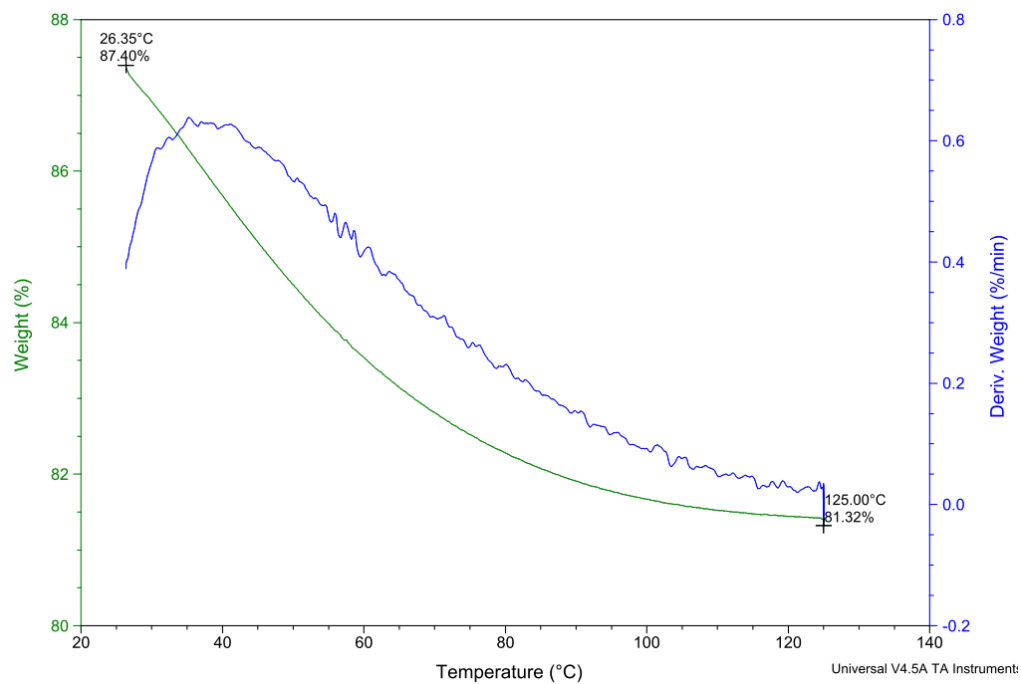
WeizenstärkeP.4



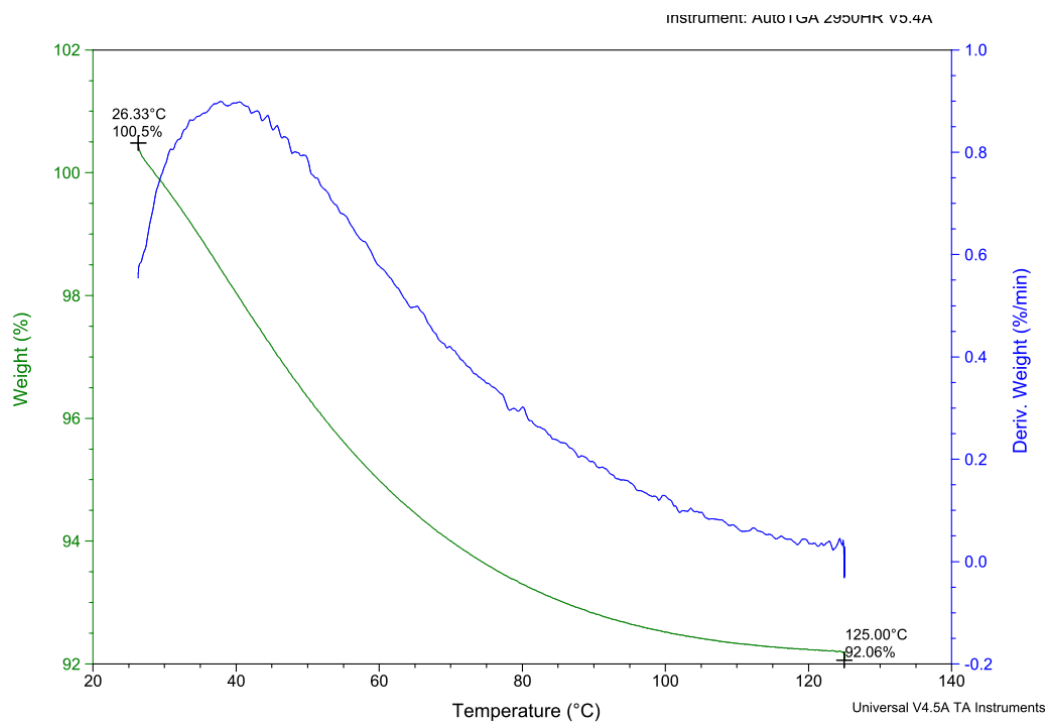
WeizenstärkeP.6



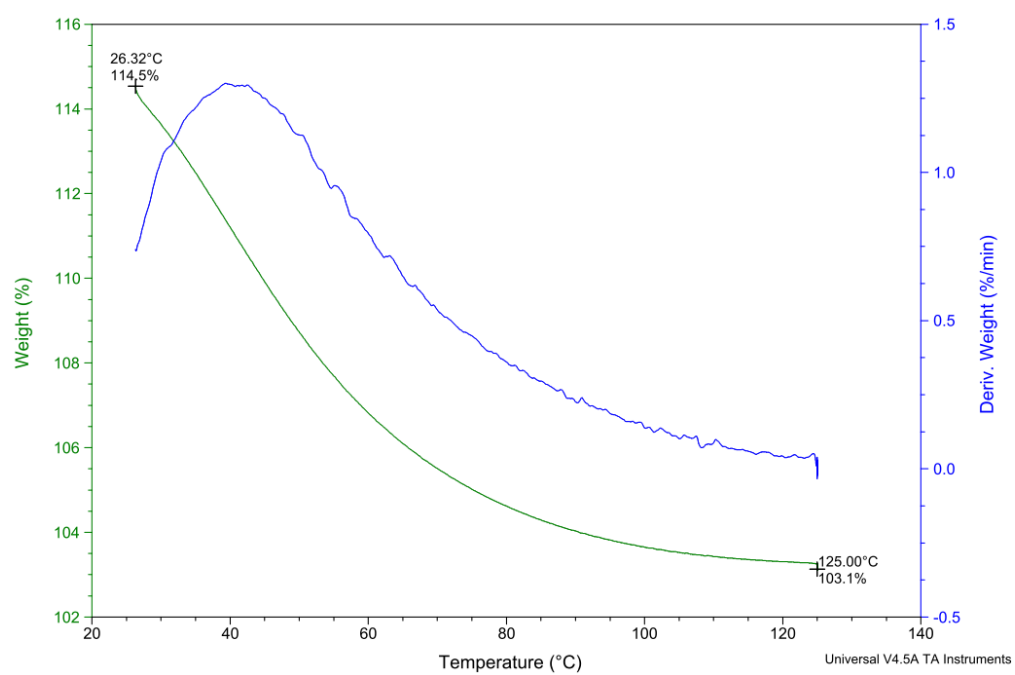
Eiweißpulver P.1



Eiweißpulver P.2



Eiweißpulver P.3



E) Kalibrierung

Ermittelte Referenzwerte für die Kalibrierung (Weizenstärke)

Kalibrierprobe	Messwerte Nr.1 (% (m/m))	Messwerte Nr.2 (% (m/m))	Mittelwert (% (m/m))	Standardabweichung (% (m/m))
Probe 1	1,31%	1,29%	1,30%	0,013%
Probe 2	2,81%	2,74%	2,77%	0,051%
Probe 3	3,88%	3,83%	3,86%	0,031%
Probe 4	5,91%	5,62%	5,76%	0,204%
Probe 5	7,06%	7,05%	7,05%	0,005%
Probe 6	7,55%	7,61%	7,58%	0,040%
Probe 7	9,71%	8,66%	9,19%	0,745%
Probe 8	10,00%	9,85%	9,93%	0,110%
Probe 9	12,24%	12,02%	12,13%	0,159%
Probe 10	12,51%	12,53%	12,52%	0,011%
Probe 11	13,72%	13,79%	13,76%	0,051%

Zuordnung der Referenzwerte

Kalibrierprobe	Messwerte der Kalibrierproben			
	Referenzfeuchte (% (m/m))	Standardabweichung s (% (m/m))	F(Ψ)-Wert (rad)	Temperatur (°C)
Probe 1	1,30	0,013	0,156	22
Probe 2	2,77	0,051	0,176	22
Probe 3	3,86	0,031	0,191	22
Probe 4	5,76	0,204	0,23	25
Probe 5	7,05	0,005	0,255	22
Probe 6	7,58	0,040	0,263	22
Probe 7	9,19	0,745	0,293	22
Probe 8	9,93	0,110	0,309	22
Probe 9	12,13	0,159	0,357	22
Probe 10	12,52	0,011	0,363	22
Probe 11	13,75	0,051	0,376	23

Ermittelte Referenzwerte für die Kalibrierung (Magermilchpulver)

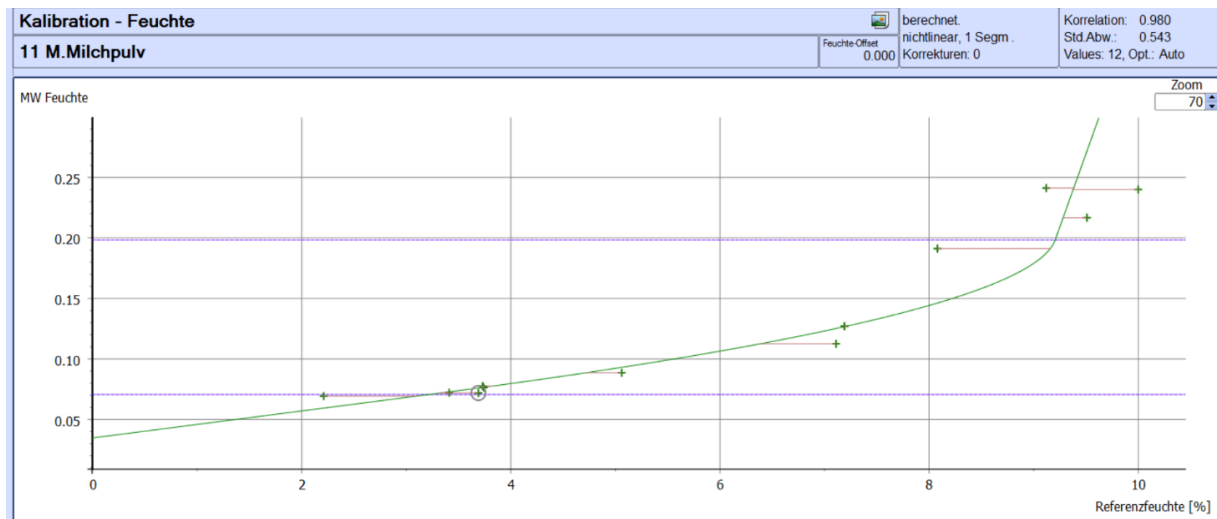
Kalibrierprobe	1. Trocknung			
	Messwerte Nr.1 (% (m/m))	Messwerte Nr.2 (% (m/m))	Mittelwert (% (m/m))	Standardabweichung (% (m/m))
Probe 1	3,21%	3,34%	3,27%	0,092%
Probe 2	5,39%	1,57%	3,48%	2,701%
Probe 3	3,65%	3,62%	3,64%	0,020%
Probe 4	3,66%	3,61%	3,63%	0,036%
Probe 5	5,04%	5,00%	5,02%	0,033%
Probe 6	6,63%	7,24%	6,94%	0,432%
Probe 7	7,03%	6,96%	6,99%	0,044%
Probe 8	7,97%	7,93%	7,95%	0,033%
Probe 9	8,85%	9,22%	9,03%	0,262%
Probe 10	8,79%	9,94%	9,37%	0,812%

Kalibrierprobe	2. Trocknung			
	Messwerte Nr.1 (% (m/m))	Messwerte Nr.2 (% (m/m))	Mittelwert (% (m/m))	Standardabweichung (% (m/m))
Probe 1	3,32%	3,50%	3,41%	0,129%
Probe 2	5,56%	1,83%	3,69%	2,641%
Probe 3	3,73%	3,74%	3,74%	0,007%
Probe 4	3,74%	3,72%	3,73%	0,014%
Probe 5	5,08%	5,04%	5,06%	0,025%
Probe 6	6,65%	7,57%	7,11%	0,646%
Probe 7	7,23%	7,14%	7,19%	0,068%
Probe 8	8,08%	8,09%	8,08%	0,006%
Probe 9	8,98%	9,25%	9,12%	0,196%
Probe 10	8,95%	10,07%	9,51%	0,789%

Zuordnung der Referenzwerte

Kalibrierprobe	Messwerte der Kalibrierproben			
	Referenzfeuchte (% (m/m))	Standardabweichung s (% (m/m))	F(Ψ)-Wert (rad)	Temperatur (°C)
Probe 1	3,41%	0,092	0,156	20
Probe 2	3,69%	2,701	0,072	20
Probe 3	3,74%	0,020	0,076	20
Probe 4	3,73%	0,036	0,078	20
Probe 5	5,06%	0,033	0,089	22
Probe 6	7,11%	0,432	0,113	22
Probe 7	7,19%	0,044	0,127	22
Probe 8	8,08%	0,033	0,191	21
Probe 9	9,12%	0,262	0,241	21
Probe 10	9,51%	0,812	0,217	21

Kalibrierung Magermilchpulver



Ermittelte Referenzwerte für die Kalibrierung (Hühnerweißpulver)

Kalibrierprobe	Messwerte Nr.1 (% (m/m))	Messwerte Nr.2 (% (m/m))	Mittelwert (% (m/m))	Standardabweichung (% (m/m))
Probe 1	1,12%	0,73%	0,92%	0,276%
Probe 2	1,40%	0,96%	1,18%	0,312%
Probe 3	3,56%	3,66%	3,61%	0,072%
Probe 6	5,50%	5,90%	5,70%	0,283%
Probe 5	7,35%	6,55%	6,95%	0,562%
Probe 6	7,76%	7,86%	7,81%	0,070%
Probe 7	9,64%	9,58%	9,61%	0,040%
Probe 8	12,69%	10,95%	11,82%	1,232%
Probe 9	13,74%	13,14%	13,44%	0,426%

Kalibrierprobe	Messwerte der Kalibrierproben			
	Referenzfeuchte (% (m/m))	Standardabweichung s (% (m/m))	F(Ψ)-Wert (rad)	Temperatur (°C)
Probe 1	0,92%	0,276	0,033	23
Probe 2	1,18%	0,312	0,034	23
Probe 3	3,61%	0,072	0,06	23
Probe 4	5,70%	0,283	0,078	22
Probe 5	6,95%	0,562	0,089	23
Probe 6	7,81%	0,070	0,113	23
Probe 7	9,61%	0,040	0,127	23
Probe 8	11,82%	1,232	0,191	23
Probe 9	13,44%	0,426	0,241	23

Kalibration - Feuchte

7 EiweißPul.

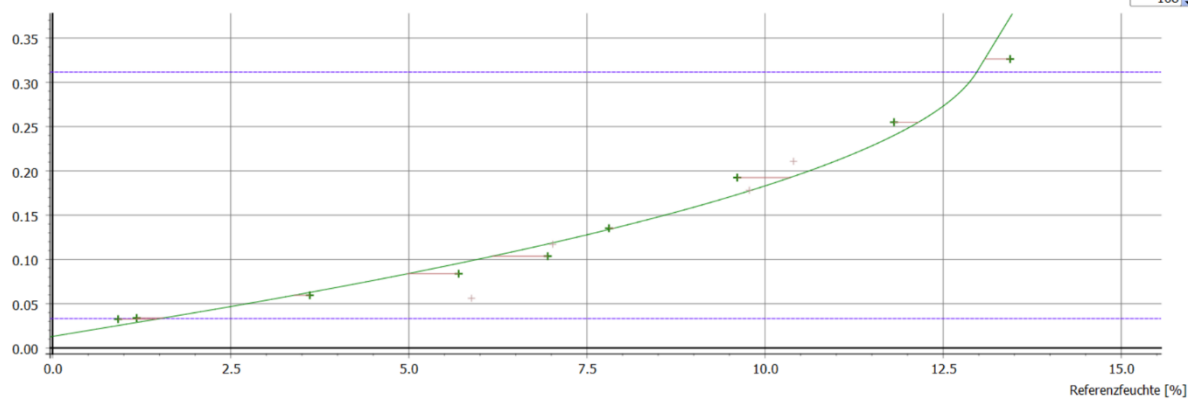
Feuchte Offset
0.000

berechnet:
nichtlinear, 1 Segm.
Korrekturen: 0

Korrelation: 0.992
Std. Abw.: 0.547
Values: 9, Opt.: Auto

MW Feuchte

Zoom
108



F) Genauigkeit

Messwerte zur Untersuchung der Messpräzision

	Messwerte der Probe (% (m/m))							
Messung	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
1	3,07	4,65	6,01	8,61	9,79	12,33	13,43	14,40
2	3,08	4,65	5,99	8,59	9,81	12,31	13,43	14,42
3	3,08	4,63	5,99	8,57	9,77	12,29	13,39	14,41
4	3,06	4,65	6,01	8,59	9,84	12,31	13,40	14,45
5	3,10	4,63	5,97	8,58	9,84	12,32	13,40	14,51
6	3,11	4,62	6,03	8,60	9,93	12,28	13,43	14,49
7	3,11	4,63	6,00	8,60	9,90	12,29	13,45	14,54
8	3,05	4,66	6,02	8,64	9,88	12,30	13,45	14,50
9	3,08	4,65	6,06	8,65	9,89	12,25	13,45	14,52
10	3,13	4,61	6,08	8,67	9,92	12,28	13,45	14,58
Arithmetisches Mittel (% (m/m))	3,09	4,64	6,02	8,61	9,86	12,30	13,43	14,48
Standardabweichung (% (m/m))	0,025	0,016	0,033	0,033	0,055	0,023	0,023	0,060
Temperatur (° C)	22	22	22	22	22	23	23	23

Messwerte zur Untersuchung der Methodenpräzision

	Probe % (m/m)							
Messung	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
1	2,96	4,58	6,06	8,48	9,87	12,36	13,29	14,61
2	3,02	4,55	6,12	8,55	10,02	12,60	13,36	14,82
3	3,02	4,33	6,22	8,66	10,11	12,33	13,18	14,74
4	3,13	4,31	6,21	8,67	10,30	12,02	13,40	14,49
5	3,16	4,77	6,43	8,71	10,13	12,37	13,38	14,67
6	2,90	4,58	6,42	8,77	10,14	12,05	13,55	14,56
7	3,10	4,51	6,51	8,68	10,32	12,54	13,21	14,86
8	2,91	4,22	6,09	8,73	9,94	12,41	13,46	14,73
9	2,85	4,30	6,34	8,63	9,65	12,74	13,25	14,39
10	3,17	4,66	6,69	8,38	10,43	12,22	13,63	14,51
Arithmetisches Mittel % (m/m)	3,02	4,48	6,31	8,63	10,09	12,36	13,37	14,64
Standardabweichung % (m/m)	0,1153	0,1806	0,2046	0,1212	0,2325	0,2283	0,1459	0,1524
Temperatur (° C)	21	19	21	21	21	19	21	19

Mittels Mikrowellenresonanz gewonnene Messwerte zur Auswertung der Richtigkeit

	Probe % (m/m)							
Messung	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
1	2,96	4,58	6,06	8,48	9,87	12,36	13,29	14,61
2	3,02	4,55	6,12	8,55	10,02	12,60	13,36	14,82
3	3,02	4,33	6,22	8,66	10,11	12,33	13,18	14,74
4	3,13	4,31	6,21	8,67	10,30	12,02	13,40	14,49
5	3,16	4,77	6,43	8,71	10,13	12,37	13,38	14,67
6	2,90	4,58	6,42	8,77	10,14	12,05	13,55	14,56
7	3,10	4,51	6,51	8,68	10,32	12,54	13,21	14,86
8	2,91	4,22	6,09	8,73	9,94	12,41	13,46	14,73
9	2,85	4,30	6,34	8,63	9,65	12,74	13,25	14,39
10	3,17	4,66	6,69	8,38	10,43	12,22	13,63	14,51
Mittelwert in % (m/m)	3,02	4,48	6,31	8,63	10,09	12,36	13,37	14,64
Standardabweichung in % (m/m)	0,11	0,17	0,19	0,11	0,22	0,22	0,14	0,14
Temperatur in °C	21,00	19,00	21,00	21,00	19,00	21,00	19,00	19,00

Messwerte des Trockenschränkverfahrens zur Auswertung der Richtigkeit

	Probe % (m/m)							
Messung	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
1	1,92	4,85	6,34	8,40	9,74	11,79	13,05	14,73
2	2,05	4,75	6,23	8,49	9,85	11,95	13,21	14,78
3	2,11	4,82	6,38	8,47	9,70	11,82	13,02	14,80
Mittelwert % (m/m)	2,03	4,81	6,32	8,45	9,76	11,85	13,09	14,77
Standardabweichung % (m/m)	0,0971	0,0513	0,0777	0,0473	0,0777	0,0850	0,1021	0,0361

Eidesstattliche Erklärung

„Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.“

Ort, Datum

Unterschrift